

1920.

No. 3.

45

GENERAL LIBRARY
SEP 9 1920
UNIV. OF MICH

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREY, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. v. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 61. Heft 3.

DER GANZEN REIHE 386. BANDES 3. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

DÖRRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Im Jahre 1920 erscheinen Bd. 61, 62 und 63 à 8 Hefte. Bd. 61 kostet M 45.—

Nach dem Ausland in der Währung des betr. Landes.

Ausgegeben am 3. Februar 1920.

Inhalt.

	Seite
1. J. E. Lilienfeld. Zur Hochvakuummentladung	221
2. Teófilo Isnardi. Die Dampfspannung des festen Broms. (Übersetzt und mitgeteilt von R. Gans.)	264
3. G. Bakker. Die Dicke der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes, ins- besondere von Kohlensäure	273
4. F. v. Hauer. Bewegung und Ladung kleiner Teilchen im ionisierten elektrischen Feld	303

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleieherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzureichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahressahl aufzuführen.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 61.

1. Zur Hochvakuummentladung; von J. E. Lilienfeld.

Inhaltsübersicht: I. Der Anlaß. — II. Allgemeines über die Untersuchungsmethode. — III. Lineare Verteilung des Gefälles längs der Achse. — IV. Temperaturmessung an der Anode. — V. Rohr mit zwei Anoden im nämlichen zylindrischen Teil. — VI. Die Charakteristiken. — VII. Der Grenzwert des Gefälles. — VIII. Charakteristiken eines Hochvakuumventils. — IX. Isolatoren und Hochvakuummentladung. — X. Zusammenfassung. — XI. Tabellen.

I. Der Anlaß.

Geschichtliches.

§1. Die Entladungserscheinungen im höchsten erreichbaren Vakuum sind zum ersten Male von mir unter Benutzung von Glühkathoden hergestellt und untersucht worden. Meine ersten Arbeiten datieren vom Jahre 1907. Daran anschließend folgt eine Reihe von Untersuchungen, über die in zusammenfassender Form in den Annalen der Physik im Jahre 1910 (1) und 1914 (2) berichtet wurde. Ein ähnlicher Bericht über die nach dem Jahre 1914 veröffentlichten Untersuchungen liegt noch nicht vor. Sofern diese Untersuchungen in das Gebiet der Röntgenstrahlenerzeugung spielen, werden sie demnächst im „Jahrbuch für Radioaktivität und Elektronik“ zusammengefaßt erscheinen.

Die Erscheinung, welche den Anlaß bot, mich mit dem Gebiete der Hochvakuummentladung zu befassen, war die Tatsache, daß die zur Durchleitung einer gewissen Stromstärke erforderliche Klemmenspannung mit fortschreitender Gasverdünnung ansteigt, wenn erst einmal eine bestimmte Gasdichte unterschritten ist. Schon in meinen ersten Arbeiten¹⁾ führte ich die Zunahme des Spannungsabfalles auf die Ab-

1) Es erscheint erforderlich zu betonen, daß ich *von allem Anfang an diese Auffassung* vertreten habe in Anbetracht einer Anzahl späterer vom Jahre 1913 an veröffentlichter Arbeiten anderer Forscher, in denen diese Deutung der Beobachtungen als etwas überraschend Neues dargestellt wird.

wesenheit hinreichender Ionenbildung in den Gasresten und auf das infolgedessen stattfindende Auftreten einer von den Elektronen herrührenden *Raumladung* zurück. Dieser mein Standpunkt befand sich im Gegensatz zu einer kurz darauf von Soddy (3) vertretenen Auffassung, derzufolge die gedachte Spannungszunahme daher rühren sollte, daß die Glühkathode im höchsten Vakuum ihre Wirksamkeit verliert. Nachdem meine Entgegnung (4) auf die Soddysche Arbeit veröffentlicht war, gelang es mir, nachzuweisen, daß bei weiter fortgesetzter Gasverdünnung die gesamten Entladungsvorgänge letzten Endes *vom Gasdrucke unabhängig* werden. Damit war die Erkenntnis gegeben, auf welcher sich die Hochvakuumtechnik (Röntgenröhren, Ventilröhren usw.) in den darauf folgenden Jahren aufbaute. Ich persönlich zog die Konsequenz für die Röntgentechnik bereits im Herbst 1911 (5).

Das quadratische und dreihalbe Gesetz.

§ 2. Gleichzeitig mit der Beobachtung, daß bei Unterschreitung einer bestimmten Gasdichte die Klemmenspannung an der Röhre zu wachsen beginnt und schließlich vom Gasdrucke unabhängig wird, stellte ich fest, daß die *Entladungscharakteristik* im Hochvakuum einen Anstieg des Gefälles mit der Stromzunahme aufweist. In meinen daran anschließenden Arbeiten wurde dargetan, daß zwischen dem Strom und einer Potenz des Gefälles in der Regel eine lineare Abhängigkeit besteht. Für den Exponenten dieser Potenz wurden von mir verschiedene Werte beobachtet; als interessante Fälle erörterte ich ganz besonders in ihrer Beziehung zur Raumladung den Wert 2 sowie den Wert $3/2$. Hauptsächlich gefesselt wurde meine Aufmerksamkeit durch das erstgenannte quadratische Gesetz; denn die Versuche, insbesondere Messungen des Potentialgefälles längs der Entladungsachse erwiesen, daß in dem Gültigkeitsbereiche dieses Gesetzes eine Raumladung nicht besteht. Es ist einleuchtend, daß vom grundsätzlich naturwissenschaftlichen Standpunkte die Tatsache, daß die Raumladung ohne irgendwie erhebliche Ionisation der Gasreste zu verschwinden imstande ist, sehr viel wichtiger erscheinen mußte, als die Untersuchung desjenigen Gebietes, in welchem die von vornherein zu erwartende, keinesfalls überraschende, von den Elektronen verursachte Raumladung vorhanden ist.

Die Arbeitsteilung.

§ 3. Im Gegensatz zu der meinerseits unternommenen Durchforschung des raumladungslosen Entladungsgebildes befaßten sich seit dem Jahre 1913 zahlreiche andere Forscher mit denjenigen Erscheinungen, bei denen das Bestehen einer Raumladung zu beobachten ist. Es trat eine Arbeitsteilung in dem Sinne ein, daß außer in meinen Arbeiten das raumladungslose Gebilde von keiner anderen Seite einer Untersuchung unterworfen wurde. Die Folge davon ist, daß zurzeit von einer Anzahl Fachgenossen, hauptsächlich aber in der Industrie und in der Patentliteratur die Meinung vertreten wird, es sei die Gültigkeit des Dreihalbegesetzes geradezu das notwendige, aber auch das hinreichende Kriterium für das Bestehen eines Hochvakuums.

Erster Einwand: Ungenügendes Vakuum.

§ 4. Die Forscher, welche diese Meinung vertreten, pflegen zweierlei Argumente meinen Arbeiten entgegen zu setzen. Das erste dieser Argumente wurde von Langmuir in seiner ursprünglichen Publikation (6) gebracht, sonderbarerweise aber nicht in seiner späteren deutschen (7) Veröffentlichung wiedergegeben [vgl. auch meine Erwiderungen (8, 9)]. Langmuir meint, meinen Untersuchungen hätte überhaupt kein genügend hohes Vakuum zugrunde gelegen, da es mir sonst mit keiner technisch herstellbaren Spannung hätte gelingen können, in den engen, mit mehreren Knicken versehenen Entladungsröhren eine Entladung zu erzeugen. Dieses Argument kann nicht anders widerlegt werden, als indem man irgendeine der von mir beschriebenen Röhren oder eine der Formgebung nach gleichwertige Modifikation derselben beliebig lange an den besten heute bekannten Hochvakuum pumpen, gegebenenfalls unter Kühlung der Glaswände in flüssiger Luft ¹⁾, zu betreiben versucht. Auf diesem und nur auf diesem Wege kann sich jedermann mit Leichtigkeit überzeugen, daß der Langmuirsche Einwand gegenstandslos ist und daß Spannungen von der Größenordnung von einigen wenigen Kilovolt vollauf genügen, um die von mir beschriebene, mit einer weiteren Abnahme der Gasdichte sich nicht mehr ändernde Charakteristik aufzunehmen.

1) Diese Kühlung wurde zum Zwecke des Herabminderns der Gasdichte im Hochvakuum von mir zuerst noch vor 1910 angewandt (1).

Zweiter Einwand: Unzuverlässigkeit der Sondenmessung.

§ 5. Die *zweite* der mir entgegengebrachten Einwendungen ist — soviel ich heute sehen kann — die bei weitem häufigere. Wenn sie auch in der Literatur nur bedingterweise ausgesprochen sich vorfindet, so habe ich persönlichen Äußerungen entnommen, daß sie doch einen gewissen Kreis von Anhängern hat. Es ist dies die Ansicht, daß meine Meßresultate durch die Benutzung der Sondenmeßmethode getrübt sind. Von Rechts wegen liegt freilich die Sache so, daß die Berechtigung der Sondenmessung in einem Entladungsgebilde, welches einen linearen Potentialverlauf aufweist, über jeden Zweifel erhaben sein müßte, besonders da das Vorhandensein einer hochwertigen Isolation der Sonden von mir stets besonders betont wurde.

Gegenstand vorliegender Arbeit.

§ 6. Ich habe mich nichtsdestoweniger entschlossen, meine Untersuchungen nach Möglichkeit ohne Benutzung einer Sondenmessung zu wiederholen. Nicht etwa, weil ich mir eine größere Genauigkeit davon versprach — tatsächlich ist eine jede andere Messung bedeutend ungenauer als gerade die Sondenmessung — sondern um der gegen diese Methode nun einmal bestehenden Voreingenommenheit zu begegnen.

II. Allgemeines über die Untersuchungsmethode.

Beschränkung der Untersuchung auf zylindrische Röhren.

§ 7. Wenn man sich für die Bestimmung des Potentialgefälles nicht einer Sondenanordnung bedienen will, so liegt der Gedanke am nächsten, es zu versuchen, mit der Messung der *gesamten* Spannung auszukommen, indem man einfach an die Klemmen der Entladungsröhre ein passendes Voltmeter anschließt. Bekanntlich sind aber die Erscheinungen längs der Entladungsbahn nicht so einheitlicher Natur, daß eine solche Messung ohne weiteres die gewünschten Aufschlüsse zu bringen geeignet wäre.

Zunächst ist es bekannt, daß im allgemeinen an den Elektroden andere Vorgänge stattzufinden pflegen als in der eigentlichen Entladungsbahn. Diese Vorgänge machen sich dadurch bemerkbar, daß sie einen besonderen Anoden- bzw. Kathodenfall verursachen. Wird z. B. eine Glühkathode benutzt, dann können je nach ihrer Beschaffenheit, ihrer

Temperatur, aber auch infolge der Eigenart, in welcher Elektronen an ihr freigemacht werden, Komplikationen auftreten. Es ist in der Tat einfacher, den Einfluß der Elektroden mit Hilfe der Sondenmessung zu eliminieren, als — einen besonders günstigen Fall vorausgesetzt — nachzuweisen zu versuchen, daß kein erheblicher Fehler begangen wird, wenn das Gefälle in der näheren und weiteren Umgebung der Elektroden mitgemessen wird.

Die Hauptursache aber, weshalb ich meine bisherigen Arbeiten nicht auf die Messung des gesamten Spannungsabfalls in der Röhre aufgebaut habe, ist die folgende. Schon der bloße Anblick einer Hochvakuummentladung lehrt, daß in weiten Röhrenteilen und bei geringen Stromdichten andere Vorgänge sich abspielen als in engen Röhrenteilen und bei großen Stromdichten. Das wird von der Messung bestätigt. Im ersten Falle hat man es mit Gebilden zu tun, welche einen größeren oder geringeren Betrag an Raumladung aufweisen und häufig (wenn auch nicht immer) dem Dreihalbesgesetz folgen. Im zweiten Falle hat man es mit Raumladungsfreiheit und mit dem quadratischen Gesetz zu tun.

Besonders verwickelt wird das Bild durch den sich mit der Röhrenform von Fall zu Fall ändernden Einfluß der den weiten Röhrenteil mit dem engen zylindrischen verbindenden Verjüngung. Der Erfahrung gemäß pflegen sich die Glaswände dieser Verjüngung negativ aufzuladen und nach Art einer eigenen Kathode¹⁾ einen Kathodenstrahl zu bilden, ähnlich wie man ihn bei der gewöhnlichen Gasentladung als „Striktions“-Kathodenstrahl zu beobachten Gelegenheit hat. Die geordnete Bewegung eines solchen Striktionskathodenstrahles pflanzt sich längs der Achse des zylindrischen Röhrenteiltes fort bis zu einer Tiefe, welche durch die Fähigkeit des hier bestehenden raumladungslosen Gebildes, langsame Kathodenstrahlen zu zerstreuen (10) begrenzt ist. Diese Eindringungstiefe beträgt — je nach der Form der Verjüngung — den gelegentlich vorliegender Untersuchungen gewonnenen Erfahrungen zufolge für einen zylindrischen Querschnitt von etwa 20 mm Durchmesser reichlich 5 cm bis zu

1) Über die Größe des hier stattfindenden, von der Form der Einengung weitgehend abhängigen Spannungsabfalles wolle man Abschnitt VII, § 29, vergleichen.

10 cm von dem Anfange des zylindrischen Teiles an gemessen. Außer dem Striktionsstrahl kommen im erweiterten Röhrenteil noch andere Umstände hinzu, von denen einige bereits angedeutet wurden und welche die Sachlage noch verwickelter gestalten.

Die Sondenmessung und Möglichkeiten sie durch Klemmspannungsmessung zu ersetzen.

§ 8. All das sind neue Gründe, welche sich zu dem im Abschnitt I genannten hinzugesellen und mich veranlaßt haben, meine weiteren Untersuchungen auf das Gebiet von Entladungen bei *gleicher Stromdichte*, also in *zylindrischen Röhren* zuzuspitzen. Nach der vorausgegangenen Auseinandersetzung wird es auch erneut verständlich erscheinen, weshalb ich stets darauf hinwies, daß die Messungen in einer praktisch unendlichen Entfernung von den Elektroden innerhalb der zylindrischen Bahn auszuführen sind, und weshalb ich dementsprechend den kurzen, nur 30 mm langen Sondenmeßbereich in der Mitte eines zylindrischen Rohres anzuordnen pflegte, welches bis zu 90 cm lang war und 10–11 mm lichte Weite besaß. Es ist schließlich klar, daß, wenn ohne Sondenmessung, einfach unter Zugrundelegung der Bestimmung der Klemmspannung gearbeitet werden soll, der Beitrag, den der an den Elektroden und bis zur Verjüngung stattfindende Spannungsabfall zur Gesamtspannung liefert, irgendwie ausgeschaltet werden muß.

Am einfachsten würde — falls der Abfall an den Elektroden vernachlässigt werden könnte — eine Röhre mit einer von Kathode zu Anode gleichbleibenden lichten Weite es ermöglichen, mit einer einzigen Klemmspannungsmessung auszukommen. Solche Röhren können aber aus rein technischen Gründen kaum hergestellt werden, besonders aber dann nicht, wenn eine Glühkathode angewandt werden soll. Denn die Glühkathode kann nicht den vollen Querschnitt des Rohres ausfüllen. Sie besteht in der Regel aus Drahtwindungen und muß in einer kugelförmigen Erweiterung untergebracht werden, so daß die Röhren die charakteristische, aus den Figg. 1, 2 und 3 ersichtliche Form erhalten.

Ein zweiter naheliegender Gedanke ist der, den zylindrischen Röhrenteil außerordentlich lang und nicht allzu

weit zu gestalten, so daß auf ihn ein bei weitem überwiegender Teil des gesamten Spannungsabfalls entfällt. Wäre man in der Lage, die Länge dieses Teiles und somit den gesamten Spannungsabfall an den Rohrklemmen auf jedes erforderliche Maß zu bringen, dann könnte tatsächlich der Einfluß der Vorgänge an den Elektroden und in der Verjüngung beliebig herabgesetzt werden. In der Praxis besteht eine solche Möglichkeit aber nicht, und zwar allein schon deshalb nicht, weil die im Leipziger Institut verfügbare, stehende Gleichspannung unserer Hochspannungsdynamos nicht viel mehr als 10000 Volt beträgt, wobei noch ein erheblicher Teil in einem Vorschaltwiderstand zum Zwecke der Stabilisierung der Vorgänge verbraucht wird. Andererseits ist die glastechnische Herstellung und die Handhabung, besonders aber die Entgasung sehr langer Röhren nicht einfach. Auch begegnet das Zünden der Entladung in sehr engen und sehr langen Röhren Schwierigkeiten.

Aus allen diesen Gründen ist zurzeit die obere Grenze der Länge bei allerhöchstens 1 m erreicht für Röhren von ungefähr 20 mm lichter Weite. Die längste, im folgenden beschriebene, zylindrische Entladungsbahn betrug aber 63 cm. Bei dieser Entladungsbahn findet für die Stromstärke von 10 M.A. ein gesamter Spannungsabfall von etwa 6500 Volt statt. Davon entfallen auf den weiten Teil von der Glühlampe bis 25 mm jenseits der Einengung etwa 2600 Volt, also rund 40 Proz. der Gesamtspannung. Man sieht aus diesen Angaben, daß es unmöglich sein dürfte, durch Verlängerung des Rohres den störenden Spannungsabfall unterhalb einer erträglichen Fehlergrenze herabzudrücken. Angesichts dessen ist es sehr beachtenswert, daß bereits bei den hier benutzten Längen und Querschnitten die an den Rohrklemmen angenommene Charakteristik sich um so mehr dem quadratischen Gesetze nähert, je länger und enger das Rohr ist. So betrug der Exponent bei dem genannten 63 cm langen Rohre bereits 2,00, wie aus Diagramm Fig. 6 ersichtlich.

Aber selbst wenn die Benutzung hinreichend langer Röhren sich praktisch ermöglichen ließe, würde man nicht alle Fragen mit ihrer Hilfe beantworten können. So würde die für den Nachweis der Raumladungsfreiheit unentbehrliche Feststellung der Verteilung des Gefälles längs der Entladungsachse an einer solchen Röhre nicht ausgeführt werden können.

Die Subtraktionsmethoden — Voraussetzungen ihrer Anwendbarkeit und ihre Mängel.

§ 9. Aus all diesen Gründen ist es unumgänglich nötig, entweder die klassische Methode der längs der Achse verschiebbaren Elektroden zu benutzen, also eine Röhre von der in der Fig. 1 (S. 231) dargestellten und beschriebenen Form. Oder aber Röhren mit mehreren Anoden. Entweder solche mit unbeweglichen Anoden und mehreren, voneinander verschiedenen zylindrischen Entladungsbahnen nach Fig. 2 (S. 237) oder solche mit einer einzigen zylindrischen Entladungsbahn und mindestens zwei Anoden, von denen die eine während der Messung je nach Bedarf in die Entladungsbahn hineingebracht und benutzt oder aus ihr entfernt und beiseite geschafft werden kann (vgl. Fig. 3, S. 240).

Die Anordnungen nach Fig. 1, 2 und 3 seien zusammenfassend „Subtraktionsmethoden“ genannt. Und zwar deshalb, weil die Charakteristik des zylindrischen Entladungsteiles durch Subtraktion der Spannungen zweier Meßreihen gewonnen wird, von denen die eine mit der Anode in der Nahlage, die andere mit der Anode in der Fernlage gemacht wird. Durch die Subtraktion heben sich die Vorgänge an den Elektroden heraus, freilich unter verschiedenen Voraussetzungen, die durchaus nicht in selbstverständlicher Weise erfüllt zu sein brauchen.

Erstens müssen die beiden, bei verschiedenen Lagen der Anode zeitlich nacheinander vorgenommenen Meßreihen sich auf den nämlichen Zustand beziehen. Das ist der größte Nachteil der Subtraktionsmethoden gegenüber der Sondenmessung, die in einer einzigen Meßreihe die Charakteristik wiedergibt. Das Wort „Zustand“ ist dabei im weitesten Sinne zu verstehen. Es bezieht sich auf den Abfall an den Elektroden, die Aufladung der Rohrwand in dem sich verjüngenden Teile, auf den Gasdruck, und für den Fall, daß verschiedene Entladungsäste koexistieren, auch darauf, daß in beiden Fällen auf dem nämlichen Aste der Charakteristik gemessen wird.

Zweitens ist für den Fall, daß Meßreihen an verschiedenen langen Rohransätzen des nämlichen Rohres, wie in Fig. 2, miteinander verglichen werden, unumgängliche Voraussetzung,

daß die Formgebung sämtlicher Verjüngungsstellen genau die gleiche sei, und auch ihre Oberflächenbeschaffenheit die gleiche (§ 29), damit die unter „Erstens“ genannten Bedingungen erfüllt werden können.

Drittens muß aber die Anode bereits in der Nahlage so weit von der Einschnürung entfernt sein, daß die wenig übersichtlichen Vorgänge in den erweiterten Röhrenteilen keinerlei Störungen der eigentlichen, zylindrischen Meßbahn mitteilen können.

Es ist einleuchtend, daß, wenn irgendeine dieser Bedingungen nicht erfüllt ist, — was sehr wohl eintreten kann — durch die Subtraktion der in beiden Anodenlagen gemessenen Spannungen keinesfalls der Einfluß der Elektroden herausgehoben wird, so daß der Spannungsabfall im zylindrischen Teile als Differenz übrigbleibt, sondern es geht dann aus der Rechnung etwas physikalisch Undefiniertes hervor.

Einer der größten Mängel der Subtraktionsmethoden ist aber, daß durch ihre Anwendung die Fehlergrenzen nicht nur absolut, sondern erst recht prozentuell erweitert werden. Deshalb ist es erwünscht, den Spannungsabfall in der Nahlage möglichst gering, den in der Fernlage möglichst groß zu halten. Es ist daher verständlich, daß ich bestrebt war die Nahlage der Anode nicht weiter als unbedingt erforderlich in den zylindrischen Teil hereinzurücken.

Die Erwägungen dieses Paragraphen lassen es jedenfalls wiederholt klar hervortreten, wie sehr eine Sondenmessung allen anderen Methoden überlegen ist, so daß für genaue Bestimmungen nichts anderes als eine Sondenanordnung in Frage kommen kann.

Gemeinsame Fehler der benutzten Röhrenexemplare.

§ 10. Eine richtige Vorstellung von der Ausdehnung des Bereiches der bereits in großen Zügen besprochenen, vom erweiterten Teile in die zylindrische Meßbahn hineingreifenden Unregelmäßigkeiten habe ich erst im Laufe der vorliegenden Messungen gewonnen. Am einwandfreiesten in dieser Hinsicht war die Anordnung gemäß Fig. 2, wenn auch hier die naheliegende Anode mit ihrer Entfernung von 5 cm gegenüber der Erweiterung noch nicht weit genug in den zylind-

drischen Teil zurückgezogen war. Ich schätze den erforderlichen Mindestabstand bei der lichten Weite von 18—20 mm auf 8—10 cm.

Hingegen ist die Röhre mit der verschiebbaren Anode nach Fig. 1 aus dem gleichen Grunde zwar genügend, um die Linearität des Potentialgefälles längs der Achse innerhalb erträglicher Fehlergrenzen nachzuweisen; für die Bestimmung der Entladungsscharakteristik im zylindrischen Teile ist das zurzeit vorliegende Röhrenexemplar aber wenig brauchbar. Zu dem letzteren Zwecke müßte das Rohr sehr viel länger gemacht werden, was jedoch aus den weiter unten auseinander gesetzten technischen Gründen nicht — wenigstens nicht ohne große Kosten — ausführbar ist.

Auch das vorhandene Exemplar der Röhre nach Fig. 3 besitzt eine viel zu nahe an der Erweiterung sitzende Anode. Die an der Röhre angestellten Messungen sind hauptsächlich deshalb interessant, weil bereits die einfache Messung der Klemmenspannung mit großer Annäherung das quadratische Gesetz ergab. Eine Bestimmung der Charakteristik durch Subtraktion der Spannungen ist jedoch an Hand der vorliegenden Versuchsreihen noch nicht angängig.

Da sich aber bereits aus den gegenwärtig vorliegenden Messungen vollkommen sichergestellte Folgerungen allgemeiner Tragweite — Linearität des Gefälles längs der Achse, Unabhängigkeit der Anodentemperatur von der Länge der zylindrischen Bahn — ergeben, berichte ich hierüber im folgenden. Gleichzeitig wird die Herstellung ergänzender Meßreihen angestrebt. So sind Arbeiten, um die Röhren nach Figg. 2 u. 3 durch tieferes Einrücken der Nahlage der Anode in den zylindrischen Teil von dem Einfluß der Vorgänge im weiten Röhrenteil zu befreien, im Gange. Ich hoffe, in einer zweiten Mitteilung demnächst darüber berichten zu können.

III. Die lineare Verteilung des Potentialgefälles längs der Achse.

Wichtigkeit des Nachweises.

§ 11. An dieser Stelle interessiert in allererster Linie der Nachweis, daß in den zylindrischen Teilen der Entladungsbahn selbst im höchsten Vakuum das Gefälle längs der Achse linear verteilt ist. Denn ein solcher Nachweis genügt, um

die Zulässigkeit der Sondenmessung aufs Neue einwandfrei zu beweisen und somit meinen früheren Arbeiten eine neue Stütze zu geben. Außerdem ist der lineare Verlauf die Hauptgrundlage, aus der auf die naturwissenschaftlich wichtigste Folgerung meiner Untersuchungen, nämlich auf die Raumladungsfreiheit, geschlossen wird.

Die Röhre.

§ 12. Für die Messung des Potentialverlaufes wurde die klassische Methode einer verschiebbaren Anode benutzt. Die Anordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Die Anode *A* ist mit

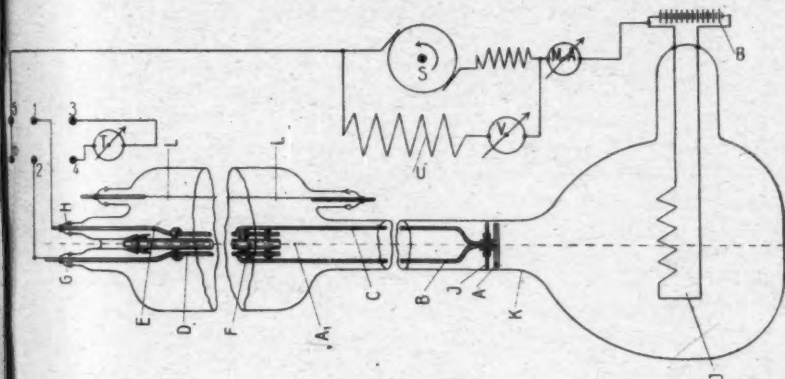


Fig 1.

zwei parallel verlaufenden Drähten *B* und *C* fest verbunden. Diese Drähte gleiten längs einem aus ebensolchen Drähten *D* und *E* bestehenden Schlitten, welcher an einem Quarzstabe *F* befestigt ist. Die Drähte *D* und *E* sind an den Stellen *G* und *H* mit Hilfe der üblichen Platinkontakte nach außen geführt, so daß sie leitend an die Meßanordnung angeschlossen werden können. Hinter der Anode *A*, welche mit einem Spielraum von 1 mm in dem zylindrischen Teile des Entladungsröhres angeordnet ist, befindet sich ein Quarzteller *J*, welcher die ganze lichte Weite des Rohres ausfüllt und zu einer genau zentrischen Führung der Anode *A* dient. Die lichte Weite des zylindrischen Rohrteiles beträgt etwa 23 mm, seine Gesamtlänge 280 mm. Die Messungen werden in drei Stellungen

der Anode *A* ausgeführt. Diejenige Stellung von *A*, welche der schematisch angedeuteten Glühlampe *H* am nächsten liegt, ist um 25—30 mm¹⁾ gegen die Erweiterung *K* in das zylindrische Rohr zurückgezogen. Eine zweite, am weitesten von *H* entfernte Stellung von *A* ist von der genannten vordersten Stellung von *A* um 157 mm entfernt. Schließlich wird eine dritte Lage der Anode tunlich genau in der Mitte zwischen ihrer vorderen und hinteren Lage eingestellt, also in einem Abstand von je 77—78 mm von den erstgenannten Lagen. Die Verschiebung der Anode erfolgt einfach durch Schütteln der Röhre.

Lediglich zur Evakuierung dient der Tantaldraht *L*, von welchem aus die Drähte *B*, *C*, *D* und *E* mit Elektronen beworfen und so zum Glühen gebracht werden. Das Pumpen der Röhre geschieht deshalb in vertikaler Lage, so daß die ebenfalls aus Tantal bestehende Glühlampe *J* oben, das mit *G* und *H* bezeichnete Ende unten sich befindet. Die Anode liegt also beim Pumpen in der mit *A*₁ bezeichneten Stellung und wird durch eine von der Glühlampe *J* aus eingeleitete Entladung bis nahe an den Schmelzpunkt des Kupfers, aus welchem sie besteht, erhitzt. So gelingt es, zum Teile von *J*, zum Teile von *L* aus das gesamte in der Röhre enthaltene Metall während des Pumpprozesses auf eine hohe Temperatur zu erhitzen.

Die Betriebs- und Meßanordnung.

§ 13. Die elektrische Anordnung ist ebenfalls aus der Zeichnung ersichtlich. Die Glühlampe *J* wird von der Akkumulatorenbatterie *B* geheizt. Die Entladung wird von zwei hintereinander geschalteten Gleichstromhochspannungsdynamos *S* der Siemens-Schuckert-Werke aufrechterhalten, welche insgesamt bis zu 10000 Volt liefern. Der Strom wird durch Änderung der Erregung geregelt, er geht über einen bis zu 0,5 Megohm betragenden variablen Vorschaltwiderstand *T* und über das Milliampereometer *MA* (ein in Spitzen gelagertes Zeigerinstrument von Siemens & Halske) durch die Röhre. Die Spannungsmessung erfolgt ebenfalls mit Hilfe eines Galvanometers *V*. Es ist dies ein Millivoltmeter mit aufgehängtem

1) Diese Entfernung ist sehr wahrscheinlich viel zu gering, vgl. Abschnitt II, § 10.

System von Siemens & Halske, wie es für thermoelektrische Messungen benutzt zu werden pflegt. Dieses Instrument wird in Reihe mit einem Hochspannungswiderstand U benutzt, der bis zu 200 Megohm beträgt und aus Widerstandselementen besteht, welche ich an einer anderen Stelle demnächst zu beschreiben gedenke.

Die Messung. — Beschränkung ihres Bereiches.

§ 14. Vor der Ausführung der Messung wurde das Rohr durch einen mehrstündigen Betrieb auf eine befriedigende Konstanz gebracht; die Messung selbst wurde so gemacht, daß in jeder Stellung der Anode die Meßreihe solange hin- und zurück wiederholt wurde, bis eine Übereinstimmung vorlag. Aus der wiedergegebenen Tabelle 1a, S. 258, ist ersichtlich, daß das in einem befriedigenden Maße erreicht werden konnte. Die Tabelle enthält die einzelnen Ablesungen in derjenigen Reihenfolge, in welcher sie tatsächlich angestellt waren. Ich fing mit der hinteren Stellung der Anode A an, nahm daraufhin der Reihe nach die vordere und mittlere Stellung vor und kehrte dann wieder zu der hinteren Stellung zurück. Auch das wurde so lange wiederholt, bis die erste Beobachtungsreihe befriedigend mit der letzten übereinstimmte. Die vier in der Tabelle wiedergegebenen Meßreihen konnten, nachdem das Rohr sich eingelaufen hatte, glatt ohne Fehlmessung etwa im Laufe einer Stunde erledigt werden.

Die Strombelastung der Röhre, welche in der ersten Kolonne Tabelle 1b auf Milliampères umgerechnet ist, ist sowohl nach den großen wie auch nach den geringen Stromstärken zu begrenzt. Nach den großen Stromstärken zu infolge der durch die Erhitzung verursachten Gasabgabe, welche sich dahin äußert, daß das Gefälle abzunehmen beginnt. Ein Beispiel dafür sieht man in der zweiten Reihe; nachdem eine Stromstärke von 21,6 M.-A. durch das Rohr gegangen war, stellt sich für 18,0 M.-A. nicht mehr die sonstige konstante Ablesung 102, sondern nur der Wert 100 ein.

Nach den geringen Stromstärken zu ist aber die Messung begrenzt infolge des Auftretens von labilen Kurvenästen, wie ich sie schon vor Jahren beschrieben habe. Und zwar tritt im vorliegenden Falle die Labilität am ehesten — bereits bei einer Stromstärke von 10,8 M.-A. — bei der vorderen Anodenlage auf.

Das Meßergebnis.

§ 15. Zwischen den beiden genannten — sämtlichen in vorliegender Arbeit beschriebenen Versuchen gemeinsamen — Grenzen findet sich aber die lineare Verteilung des Gefälles längs der Achse so genau bestätigt, wie das bei dieser verhältnismäßig ungenauen Anordnung überhaupt erwartet werden kann. Tab. 2 enthält in der ersten Kolonne die Stromstärken, in der zweiten Kolonne die für die mittlere Anodenlage berechnete Spannung. Dabei ist die Berechnung so ausgeführt, daß die Spannung der vorderen Anodenstellung jedesmal von derjenigen der hinteren Anodenstellung abgezogen, dann halbiert und zu der Spannung der vorderen Anodenstellung addiert ist. Die dritte Kolonne enthält die tatsächlich beobachtete Spannung in der mittleren Stellung. Die Übereinstimmung zwischen den beiden letztgenannten Kolonnen ist befriedigend.

Ist die Anordnung verbesserungsfähig?

§ 16. Der Anwendung verschiebbarer Anoden im Hochvakuum sind leider infolge mehrerer Umstände ziemlich enge Grenzen gezogen. Zur Erzielung größerer Genauigkeit wäre vor allem die Vergrößerung der äußersten Anodenabstände erforderlich. Das begegnet aber erheblichen Schwierigkeiten, da dann die Röhre nicht nur glasbläserisch schwer herstellbar, sondern auch unhandlich werden würde. Bereits bei der von mir verwirklichten Länge läßt es sich nicht vermeiden, daß die Anode sich gelegentlich festklemmt und ihre Fortbewegung die größte Anforderung an die Geduld stellt.

Die Messung mit der verschiebbaren Anode ist selbstverständlich den in Abschnitt II, § 9, erörterten, sämtlichen Subtraktionsmethoden gemeinsamen Fehlern ausgesetzt. Eine besondere, nur der verschiebbaren Anode eigene Fehlerquelle ist aber die, daß bei dem zur Verschiebung der Anode erforderlichen Schütteln und Klopfen der Röhre unvermeidliche Stauteilchen in die Entladungsbahn geraten und eine zwar geringe, aber doch die Messung störende Gasabgabe verursachen. Aus allen diesen Gründen reichen die hier wiedergegebenen Meßreihen zwar hin, um den linearen Spannungsverlauf innerhalb erträglicher Fehlergrenzen nachzuweisen; für weitergehende Ansprüche an Genauigkeit dürfte man ohne die Anwendung von Sonden kaum auskommen.

IV. Temperaturmessung an der Anode.

Das Problem.

§ 17. Die Frage nach der Temperatur der Anode, besonders der Vergleich derjenigen Temperaturen, welche einer bestimmten gegebenen Strombelastung des Rohres, aber verschiedenen Stellungen der verschiebbaren Anode entsprechen, ist von einem grundsätzlichen Interesse. Ist nämlich einmal — beispielsweise an Hand der vorausgegangenen Messungen — erwiesen, daß das Gefälle linear längs der Entladungsachse verteilt ist, und hat man dann daraus sowie aus den früher von mir publizierten Messungen den Schluß gezogen (1, 2), daß in dem Entladungsgebilde eine Raumladung nicht besteht, so ist der ~~weitere~~ Schluß unvermeidlich, daß man es hier mit einer Elektrizitätsleitung zu tun hat wie sie in einem jeden raumladungsfreien dissoziierten Medium oder noch besser — angesichts der Abwesenheit einer elektrolytischen Abscheidung an den Elektroden — im Metall vorliegt. Ich habe schon im Jahre 1914 darauf hingewiesen (1), daß die gesamte, hier sehr erhebliche, in einem Querschnitt frei werdende Energie in Form von Wärme an die Gefäßwand im nämlichsten Querschnitte abgegeben wird ähnlich wie die Joulesche in einem stromdurchflossenen Drahte erzeugte Wärme sich an der Drahtoberfläche der umgebenden Luft mitteilt. Schon die oberflächliche Betrachtung einer möglichst langen Entladungsröhre (es sind solche bis zu 1 m Länge hergestellt worden) lehrt in der Tat, daß eine durchaus gleichmäßige Erwärmung der Glaswand auf der ganzen Länge des Rohres auftritt. Die in dem Entladungsgebilde bestehende Bewegung ist also als eine durchaus ungeordnete aufzufassen, der sich die den Elektrizitätstransport besorgende Bewegung überlagert. Schneidet man einen beliebigen Teil der Entladungsbahn aus, indem man zwei beliebige Schnitte quer zur Röhrenachse legt, so wird dem herausgegriffenen Volumen an dem einen Querschnitte der gleiche Energiebetrag zugeführt, der an dem anderen Querschnitte abgeführt wird. Mit anderen Worten: es ist — ungeachtet des zwischen den genannten Querschnitten bestehenden recht erheblichen Gefälles — die durch den einen Querschnitt dem Volumen zugehende Energie der *geordneten* stromtransportierenden Bewegung gleich der am anderen Querschnitte in der gleichen

Form abgegebenen Energie. Diese Überlegung zeigt, daß die Erhitzung der Anode bei gleicher Strombelastung des Rohres vollständig unabhängig sein muß von der Länge der Entladungsbahn, und von der gesamten an der Röhre anliegenden Spannung, also beispielsweise von der Stellung, welche von einer verschiebbaren Anode in einer beliebig langen zylindrischen Bahn eingenommen wird.

Der experimentelle Nachweis, daß diese Schlußfolgerung zutrifft, würde aber auch umgekehrt einen hinreichenden Beweis für die Richtigkeit der Voraussetzungen bieten, aus welchem die Schlußfolgerung abgeleitet wurde. Also u. a. einen indirekten Beweis für den linearen Verlauf des Potentialgefälles, für die Raumladungsfreiheit, für die ungeordnete Bewegung im Entladungsgebilde und eine metallähnliche Leitung.

Die Anordnung.

§ 18. Das in Fig. 1 (S. 231) abgebildete Rohr enthält eine — im vorausgegangenen Abschnitt noch nicht erörterte — Anordnung zur Messung der Anodentemperatur. Der eine der beiden 2 mm starken zur Anode führenden Drähte *B* besteht ebenso wie derjenige Draht, auf welchem *B* gleitet, nämlich *D*, aus Konstantan, die entsprechenden Drähte *C* und *E* sind aus Kupfer. Die mit den Zahlen 1—6 bezeichnete Wippe ermöglicht es, die Anode entweder mit der Hochspannungsquelle *S* oder mit einem Voltmeter *T* von der für thermoelektrische Messungen üblichen Art zu verbinden, so daß jeden Augenblick die Entladung unterbrochen und die jeweils erreichte Anodentemperatur abgelesen werden kann.

Am Rohre der Fig. 1 konnte ein solcher Nachweis nicht erbracht werden. Es stellte sich nämlich heraus, daß die Wärmeleitung längs der Drähte *B*, *C*, *D*, *E* von der Anode *A* nach außen viel größer ist, wenn die Anode sich in einer größeren Entfernung von der Lampe befindet, als wenn sie näher daran liegt. Das war verursacht durch den in der erstgenannten Stellung bedeutend besser wärmeleitenden Kontakt zwischen den längs des Schlittens gleitenden Drähten und dem Schlitten selbst. So konnte beobachtet werden, daß die Abklingungszeit, welche zwischen zwei gegebenen Temperaturen verlief, in der hinteren Anodenlage zwei- bis dreimal kürzer war, als bei der vorderen Anodenlage. Demgemäß war auch die bei einer gewissen Stromstärke eintretende Erwärmung der Anode

in der der Lampe näheren Lage, also bei einer kürzeren Entladungsbahn, ganz erheblich größer als bei einer längeren Entladungsbahn. Nebenbei sei bemerkt, daß die Wärmestrahlung der Glühlampe auf die Anode zu vernachlässigen war, da die Glühlampe ebenso wie in Fig. 2 gezeichnet ausgeführt und so gestellt war, daß die Anode vom breiten Kupferahmen der Lampe vollständig abgeschattet wurde.

Nachdem es sich erwiesen hatte, daß eine verschiebbare Anode für die Temperaturmessung nicht geeignet ist, wurde eine andere Versuchsanordnung zu diesem Zwecke ausgeführt. Die Röhre ist in der Fig. 2 dargestellt, während die elektrische

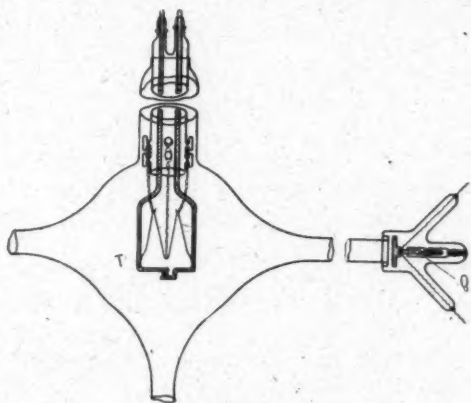


Fig. 2.

Anordnung genau dieselbe wie in Fig. 1 blieb. Die Röhre besteht aus einer Glaskugel, in deren Mitte die aus der Figur ohne weiteres ersichtliche Tantallampe *T* angeordnet ist. Die Glaskugel besitzt außerdem drei Verjüngungen, die mit größter Sorgfalt schlank verlaufend und so ausgeführt sind, daß ihre Gestalt möglichst gleich ist. An diese Verjüngungen sind drei zylindrische Glasröhren von gleicher Weite (18 mm) angeschlossen. Diese Röhren besitzen verschiedene Längen und tragen an ihren entgegengesetzten Enden je eine Anode. Die drei Anoden haben absolut gleiche Form. Ihre Stiele stecken in Quarzzwischenstücken *Q*, damit die Befestigungsstellen im Glas beim Ausglühen der Platten nicht gefährdet

werden. An den Anodenplatten sind in der aus der Figur ohne weiteres ersichtlichen Weise die für die Temperaturmessung bestimmten Kupfer- und Konstantandrähte befestigt.

Am kürzesten Ansatz ist die Anodenplatte um 50 mm von der Kugelerweiterung entfernt, so daß also der zylindrische Teil des Rohres zwischen Platte und Kugelkörper die genannte Länge hat. Am zweiten Ansatz beträgt diese Länge 255 mm. Am dritten, längsten Teil aber 530 mm.

Es war ursprünglich geplant, mit Hilfe der drei verschiedenen Längen die Verteilung des Potentialgefälles längs der Achse auch mit dieser Methode nachzuprüfen. Doch konnte wegen einer bei der Herstellung des Rohres untergelaufenen Versehens der längste Röhrenteil nicht in Betrieb genommen werden. Ich hoffe, in einer zweiten Publikation über derartige Messungen berichten zu können. Vor der Hand wurde nur an den zwei ersten kürzeren Röhren gemessen. Tab. 3a enthält die an diesen zwei Teilen vorgenommenen Ablesungen, während Tab. 3b die umgerechneten Werte sowie die mit Hilfe der Subtraktion der Spannungen bestimmte Charakteristik des zylindrischen Teiles bringt. Über die Zulässigkeit der Subtraktion in diesem Spezialfalle vergleiche man Abschnitt VI.

Die Meßergebnisse.

§ 19. Die Messungen der Temperatur der beiden Platten wurden bei drei verschiedenen Milliamperebelastungen des Rohres vorgenommen; nachstehende Tabelle A enthält die Ergebnisse. In der ersten Kolonne ist die Stromstärke in Milliampères, in der zweiten die gesamte Voltzahl, in der dritten die nach erreichtem stationären Temperaturzustand am Millivoltmeter gemessenen Millivolts des Thermoelements angegeben.

Tabelle A.

Milliampere	Kürzeres Rohr		Längeres Rohr	
	Volt	Millivolt	Volt	Millivolt
10,0	2070	20,0	3960	18,6
13,4	2500	23,6	4620	22,0
15,0	2600	25,4	4970	23,8

Zur Orientierung über die Temperaturen selbst diene die Angabe, daß

13,	Millivolt	300° C
19,	"	400 "
25,	"	500 "
31,	"	600 "

entsprechen.

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß die Erwärmung bei gleichen Milliamperezahlen mit Rücksicht auf die Fehlerquellen in beiden Fällen sehr nahe gleich genannt werden kann. Da das lange Rohr beinahe den doppelten Energiebetrag bei der Entladung verbraucht wie das kurze Rohr, so unterliegt es gar keinem Zweifel, daß das Plus an Energie im langen Rohre einfach in Form ungeordneter Bewegung an die Glaswand abgegeben wird.

Die vorhandene Abweichung der bei gleichen Strombelastungen beobachteten Temperaturen liegt insofern im umgekehrten Sinne, als die Anode im kürzeren, weniger Energie verbrauchenden Rohre sich etwas mehr erhitzt als in dem längeren, mehr Energie verbrauchenden. Das kann zum Teil an der Abschnitt II, § 10 erörterten, noch immer nicht genügend in den zylindrischen Teil zurückgezogenen Stellung der Anode liegen, wodurch sie dem Striktionskathodenstrahl oder der Wärmeübertragung seitens der besonders hoch erhitzten Glaswand der Verjüngung ausgesetzt ist. Zum Teil kann die geringe Differenz aber auch von einer kleinen, unvermeidlichen individuellen Abweichung in der Anordnung beider Anoden herrühren. Daß ein solcher Unterschied vorhanden war, ist aus der Bestimmung der Abklingungszeiten zu ersehen. Während die Zeit, welche erforderlich war, um einen Rückgang der Spannung des Thermoelementes von 23,6 auf 19,6 Millivolt zu verursachen, beim längeren Rohre 45 Sekunden betrug, dauerte die Abklingung zwischen den nämlichen Temperaturgrenzen beim kürzeren Rohre 49 Sekunden. Dieser kleine Unterschied ist jedenfalls für einen Teil der in der Tabelle A enthaltenen Abweichungen verantwortlich.

V. Rohr mit zwei Anoden im nämlichen zylindrischen Teil.

Die Anordnung.

§ 20. Diese Möglichkeit, die Subtraktionsmethode zu verwirklichen, ist in Fig. 3 dargestellt. Das Rohr besteht,

wie immer, aus einem weiten, kugelförmigen, die Tantal-lampe *T* enthaltenden Teile *K* und einem zylindrischen Teile *Z*, der in diesem Falle 22 mm weit ist und an seinem Ende die ein für allemal festgemachte, plattenförmige Nickelanode *A* enthält, die so befestigt ist, daß sie beim Entgasen auf helle Rotglut erhitzt werden kann.

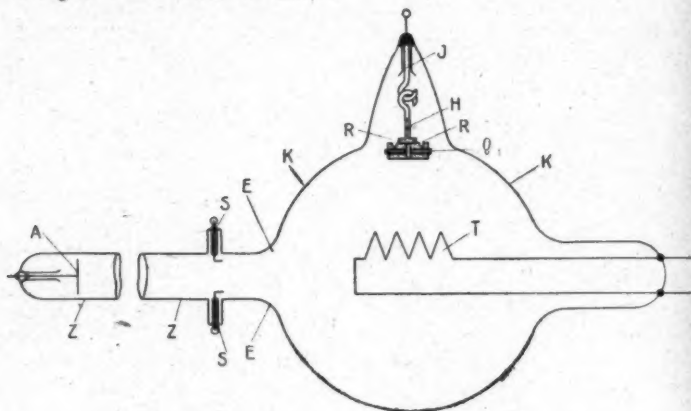


Fig. 3.

Das Eigenartige an diesem Rohre ist, daß unweit der Stelle, an welcher die Kugel in den zylindrischen Teil übergeht, in dem mit *SS* bezeichneten Querschnitt durch passendes Bewegen des Rohres eine lose Hilfsanode je nach Bedarf angeordnet oder entfernt werden kann. Diese Hilfsanode *H* ist während des Pumpprozesses an einem für diesen Zweck besonders vorgesehenen Haken *I* so aufgehängt, daß sie in die Lampenkugel hineinragt, also bei der Entladung mit Elektronen beworfen und so ausgeglüht werden kann. Nachdem die Röhre von der Pumpe abgeschmolzen ist, wird die lose Anode durch Neigen der Röhre vom Haken abgehängt und kann nun nach Belieben entweder, wenn die feste Anode *A* benutzt wird, irgendwo in der Lampenkugel liegen bleiben. Oder aber sie kann durch passendes Bewegen der Röhre so in ihren zylindrischen Teil *Z* hineingesenkt werden, daß die aus dünnem Platindraht bestehenden 15 mm von der Erweiterung zur Kugel angebrachten Häkchen *S* in die kreisförmige

Rille *R* der Hilfsanode hineingreifen. Diese Rille und der überstehende Rand der Quarzplatte *Q* gewährleisten eine gut zentrierte Stellung der Hilfsanode im Rohre *Z*. Die Entfernung der beiden Anoden beträgt dabei 595 mm.

Vorzüge und Mängel der Anordnung.

§ 21. Diese Art, die Subtraktionsmethode zu verwirklichen, teilt mit der Methode der verschiebbaren Anode nach Fig. 1 den Vorteil, daß nur eine einzige, allen Strombahnen gemeinsame Verjüngung vorhanden ist (§ 29), besitzt aber nicht manche ihrer Nachteile. Denn man ist hier durch keinerlei technische Schwierigkeiten darin beschränkt, dem zylindrischen Rohrteil eine beliebige Länge zu geben. Auch leidet man in diesem Falle nicht unter den Stäubchen, die bei der umständlichen Anordnung der Fig. 1 besonders dann in die Entladungsbahn geraten, wenn die Anode sich festklemmt und das Rohr geschüttelt werden muß, um sie fortzubewegen. Freilich gestattet es diese Methode nicht, die Messung innerhalb eines einzigen zylindrischen Teiles in drei verschiedenen Anodenstellungen auszuführen und somit die Verteilung des Gefälles zu messen. Für diesen Zweck müßte die Methode noch weiter ausgebaut werden, oder aber man müßte sie durch Messungen an zwei verschiedenen Ansätzen ähnlich der Fig. 2, S. 237, ergänzen.

Als Fehlerquelle der Anordnung nach Fig. 3 ist hingegen der Umstand hervorzuheben, daß das aus drei Platindrähten bestehende Gerüst *SS* in der Strombahn liegt und möglicherweise als Einengung oder durch seine Aufladung dahin wirkt, daß der Spannungsabfall sich erhöht. Irgendwelche Anzeichen in Form von Fluoreszenz oder Erhitzung, daß an dieser Stelle tatsächlich ein bedeutender Abfall stattfindet, fehlen aber.

Die Meßergebnisse.

§ 22. An dem ersten gegenwärtig vorliegenden Exemplar der Röhre nach Fig. 3 war die Subtraktionsmethode nicht anwendbar, weil die Einengung *E* zu eckig verläuft. Ferner, weil die vordere, durch die Platinhäkchen *S* gegebene Lage der Hilfsanode — wie in Abschnitt II erörtert — zu nahe an der Einengung liegt. Dessen ungeachtet sind die mit diesem Rohr vorgenommenen Messungen von Interesse. Denn die einfache Klemmspannungsmessung an der festen Anode in der Fern-

lage, wie sie in Tab. 4 wiedergegeben ist, liefert bei dem zurzeit benutzten Rohrexemplar das quadratische Gesetz. Es werden hier die an beiden Anoden gewonnenen Meßreihen mitgeteilt; sie sollen demnächst durch Beobachtungen an einer verbesserten Form des Rohres ergänzt werden.

VI. Die Charakteristiken.

Darstellungsweise der Diagramme.

§ 23. In den Diagrammen der Figg. 4, 5, 6 und 8 sind die an den verschiedenen vorgeschriebenen Röhren beobachteten Funktionen so dargestellt, daß auf der Abszissenachse die Logarithmen der abgelesenen (nicht der in Milliampere umgerechneten!) Stromstärke, auf der Ordinatenachse die Logarithmen der Spannung aufgetragen sind. Die Werte auf der Abszissenachse sind für alle Kurven des nämlichen Diagramms dieselben. Hingegen sind die Kurven um willkürliche Beträge parallel zur Ordinatenachse verschoben. Es kommt hier ausschließlich auf die Kurvenform und nicht auf die Lage der Kurve im Koordinatensystem an; die gewählte Anordnung war erforderlich, um zueinandergehörende Kurven in einer gemeinsamen Figur so unterbringen zu können, daß ihr Vergleich auf den ersten Blick möglich ist.

Das Gesetz.

§ 24. Die Logarithmierung der beiden Variablen wurde in der Voraussetzung ausgeführt, daß — gemäß meinen älteren Erfahrungen — die Stromstärke im allgemeinen eine lineare Funktion einer Potenz der Spannung ist

$$i = a \cdot v^n + b,$$

wobei b bei einigermaßen bedeutenden Werten der Variablen vernachlässigt werden kann. Manchmal besitzt die Charakteristik verschiedene Zweige, die mit einem scharfen Knick ineinander übergehen; so daß einem jeden der Zweige ein anderer Wert des n entspricht.

Aus verschiedenen, bereits erwähnten Gründen ist der mit Hilfe der Subtraktionsmethode sich erforschen lassende Bereich erheblich beschränkter als der der Sondenmessung zugängliche. Es ist aber bemerkenswert, daß, soweit der enge Meßbereich es zu beurteilen gestattet, die Kurven tatsächlich sich der angegebenen Gesetzmäßigkeit fügen. Der

Exponent n jeder einzelnen Kurve ist auf zwei Dezimalen genau neben der Kurvennummer direkt über jedem einzelnen Linienzuge angegeben.

Aus meinen gesamten Erfahrungen folgt, daß dieser Exponent sich um so mehr dem Wert 2 nähert, je sorgfältiger das Vakuum hergestellt wird. Ferner, je einwandfreier die Röhrenform ist. Das heißt, für direkt gemessene, nicht durch Subtraktion korrigierte Charakteristiken wird der Wert 2 mit einer um so größeren Annäherung erreicht, einen je größeren Teil der Gesamtspannung die zylindrische Entladungsbahn aufnimmt, also — gleichen Querschnitt vorausgesetzt — je länger der zylindrische Röhrenteil ist. Unter Anwendung der Subtraktionsmethode aber ist eine um so größere Annäherung an den Wert 2 zu erwarten, je tiefer die Nahlage der Anode in dem zylindrischen Teile angeordnet ist und selbstverständlich wieder je länger dieser zylindrische Teil ist.

Diskussion der Diagramme.

Rohr Fig. 1.

§ 25. In der Fig. 4 sind die Charakteristiken des Rohres mit verschiebbarer Anode nach Fig. 1 dargestellt. Die Kurve I

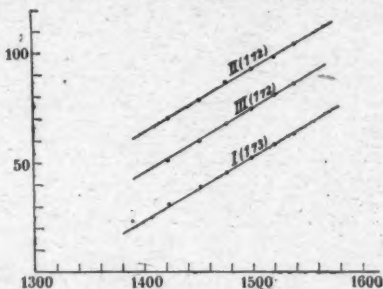


Fig. 4.

entspricht der Nahlage, II der Fernlage, III der mittleren Lage der Anode. III und II verlaufen durchweg geradlinig, während bei I entsprechend der unmittelbaren Nachbarschaft der Einengung die Punkte geringerer Stromstärken von der Geraden abweichen. Der Exponent n ist in allen drei Fällen 172—173. Wegen der verhältnismäßig geringen Länge des Rohres dürfte eine größere, Ausführung der Subtraktion ermöglichende Genauigkeit nicht gefordert werden.

Rohr Fig. 2.

Fig. 5 bringt die Charakteristiken des Rohres mit mehreren zylindrischen Ansätzen nach Fig. 2. Es entspricht hier Kurve I der weiter entfernten, Kurve II der näher gelegenen Anode. An diesem Rohre habe ich die Subtraktion ausgeführt. Die naheliegende Anode steckt ziemlich weit im zylindrischen Teile und insoweit erscheint die Subtraktion berechtigt. Freilich weiß man nicht, ob die einzelnen Verjüngungsstellen nicht doch — ungeachtet tunlich gleicher Formgebung — Unter-

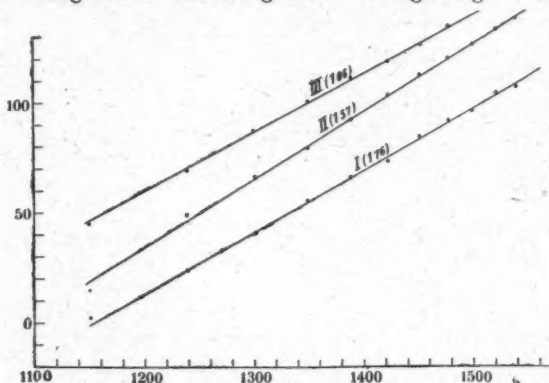


Fig. 5.

schiede im Spannungsabfall bedingen, welche die Subtraktion unzulässig machen (vgl. hierüber Abschnitt VII, § 29). Läßt man das zunächst dahingestellt sein, so sieht man, daß die durch die Subtraktionsmethode gewonnene, mit III bezeichnete Charakteristik des zylindrischen Teiles mit ihrem Exponenten von 1,86 sich erheblich mehr der zu erwartenden quadratischen Funktion nähert, als die Kurven der Fig. 4. Es sei hier wiederholt darauf hingewiesen, daß dieses Rohr schon unter Berücksichtigung neuerer Erfahrungen gebaut wurde und besonders die Verjüngung eine möglichst schlank verlaufende Form in der in Fig. 2 angedeuteten Weise erhalten hat. Das prägt sich hauptsächlich in einem verhältnismäßig geringen Spannungsabfall bei der Nahlage (vgl. § 29) aus.

Rohr Fig. 3.

In Fig. 6 ist die Charakteristik des Rohres mit einer festen und einer frei bewegten Anode nach Fig. 3 wiedergegeben.

1 gibt die Charakteristik der vollen Rohrlänge, welche in diesem Falle *genau eine quadratische Funktion* ist. Die Nahlage der Anode ist bei diesem Modell, wie bereits hervorgehoben, zu wenig in den zylindrischen Röhrenteil zurückgezogen; außerdem ist die Form der Einengung eine sehr

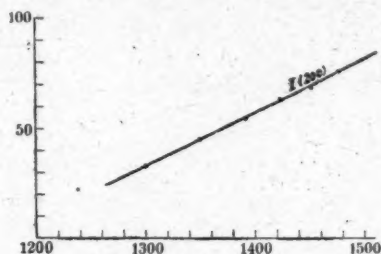


Fig. 6.

eckige. Diese beiden Umstände verhindern die Gewinnung glatt reproduzierbarer Messungen bei der Nahlage der Anode, während im Gegenteil in der Fernlage befriedigende Übereinstimmungen erzielt werden. In der Tab. 4 sind die Grenzen angegeben, zwischen denen die Meßreihen der Spannung sich zu bewegen pflegen. Von den Aufzeichnungen einer logarithmischen Charakteristik für die Nahlage ist naturgemäß abgesehen worden, folglich auch von der Anwendung der Subtraktionsmethode zwecks Gewinnung der Charakteristik des zylindrischen Teiles. Ich bin aber der Meinung, daß — geeignete Ausführung vorausgesetzt — diese Konstruktion eine besonders vorteilhafte Anwendung der Subtraktionsmethode ermöglichen wird.

VII. Der Grenzwert des Gefälles.

Vergleichende Zusammenstellung der Zahlen.

§ 26. Ich habe im Jahre 1910 (1) sowie 1914 (2) ein umfangreiches Beobachtungsmaterial zusammengestellt, aus welchem hervorging, daß die für die Aufrechterhaltung einer bestimmten Stromdichte erforderliche Spannung von der Gestalt und Weite der Röhren unabhängig ist und sich mit fortschreitender Luftleere einem Grenzwerte zustrebt, welcher in dem mit technisch zugänglichen Mitteln herstellbaren Hochvakuum bereits mit großer Annäherung erreicht ist. Aus den damals angegebenen

Zahlen läßt sich das Gefälle berechnen, welches in dem gedachten Grenzfalle für eine bestimmte *Stromstärke* in den hier beschriebenen Röhren stattzufinden hätte. Es wurde seinerzeit gefunden, daß für 10 M.-A. in einem Rohre, dessen lichte Weite etwa 10,5 mm war, zwischen zwei um 30 mm voneinander entfernten Sonden ein Spannungsabfall von 405 Volt bestand. Beachtet man die lineare Verteilung des Potentialgefälles längs der Achse und die von mir 1910 angegebene und experimentell bestätigte Beziehung¹⁾, daß bei gleicher Stromstärke das Gefälle umgekehrt proportional der lichten Weite ist, so ergibt sich zunächst, daß bei einer Stromstärke von 10 M.-A. das Gefälle in einem Rohre von 10 mm lichter Weite auf die Länge von 10 mm 405 Volt beträgt. Die Rechnung liefert ferner für die in vorliegender Arbeit benutzten lichten Weiten die in der dritten Kolonne der folgenden Tabelle B angeführten Werte des Spannungsabfalles für je 10 mm Rohrlänge. Die vierte und fünfte Kolonne enthält die entsprechenden, tatsächlich beobachteten Werte des Gefälles, wobei unter „alt“ die zur Zeit der Fertigstellung vorliegender Veröffentlichung beobachteten Werte, unter „neu“ die an verbesserten Röhrenformen in der Zeitspanne zwischen der Abfassung der Publikation und ihrer Korrektur gefundenen Zahlen aufgeführt sind.

Tabelle B.

Rohrtype	Lichte Weite mm	Volt cm berechnet	Volt cm beobachtet	
			alt	neu
Fig. 2	18	78	94	—
„ 3	22—23	64—60	69—70	55,5
„ 1	23	60	51,5	—

Bemerkungen zu der Tabelle B.

§ 27. Es ist vor allem zu beachten, daß die Bestimmung der lichten Weite langer, von freier Hand gezogener Glasröhren von vornherein einem Fehler von etwa 5 Proz. — in ungünstigen Fällen mehr — unterworfen ist; Ferner, daß die früheren

1) Diese Beziehung ist eine einfache Folgerung aus der Tatsache, daß die Charakteristik lediglich durch die *Stromdichte* bestimmt ist und der anderen Tatsache, daß die Stromstärke dem Quadrat der Spannung proportional ist (§ 24).

Messungen, aus welchen die in der zweiten Kolonne angegebenen Werte berechnet wurden, vermutlich bei einem höheren Vakuum als die Messungen dieser Arbeit ausgeführt waren. Während ich gegenwärtig an von der Pumpe abgetrennten, in Luft frei aufgehängten Röhren arbeitete, sind die Werte der früheren Publikationen in Verbindung mit Luftpumpe und mit in flüssiger Luft beziehungsweise flüssigem oder festem Wasserstoff tauchendem Absorptionskohlegefaß gemacht worden, vielfach, indem die Wände der Entladungsbahn ebenfalls in flüssiger Luft gekühlt waren. Demgemäß wäre zu erwarten gewesen, daß die Spannungswerte vorliegender Arbeit bedeutend geringer ausfallen würden als diejenigen der früheren Untersuchungen. Wenn das zum Teil nicht zutrifft, so liegt es wohl an den bereits erwähnten Mängeln der ersten hier benutzten Röhrenexemplare.

Es ist beispielsweise in dem Rohr nach Fig. 2 eine Fehlerquelle darin enthalten, daß die zu den verschiedenen Anoden führenden Verjüngungsstellen nicht in genau der gleichen Form geblasen werden können und auch darin, daß man keine Gewähr dafür hat, daß die Aufladung der Glasoberfläche an jeder Verjüngungsstelle sich in der gleichen Weise ausbildet.

Ferner ist am Rohre Fig. 3 beim alten Exemplar die Anode in der Nahlage dicht an der sehr ungünstig geformten, weil steil verlaufenden Verjüngungsstelle angebracht gewesen (vgl. §§ 20 und 22), was den in § 10 erörterten Mangel bedingt. In der Tat ist an einem neuen Rohrexemplar dieser Type, bei welchem die Nahlage der Anode erheblich weiter (um 10 cm) von der diesmal sehr allmählich verlaufenden Erweiterung der Kugel entfernt war und die Entfernung der beiden Anoden 60 cm betrug, der unter „neu“ wiedergegebene Wert beobachtet worden. Die an diesem neuen Rohr gefundenen Beobachtungsreihen selbst sind der bei der Korrektur nachgefügt Tab. 6 zu entnehmen. Man sieht, daß an dieser Röhrentype tatsächlich — wie erwartet — niedrigere Gefälle gemessen wurden. Diese Röhrentype verkörpert wohl die beste Art und Weise, die Subtraktionsmethode zu verwirklichen.

Vergleich der Werte der Tabelle B.

§ 28. Obwohl von einer Übereinstimmung der beobachteten Werte mit den berechneten im eigentlichen Sinne des Wortes nicht gesprochen werden kann, so ist doch bemerkenswert, daß alle beobachteten Werte in naher Umgebung um die be-

rechneten herumliegen. Vergewenwärtigt man sich ferner, daß die Versuchsbedingungen — besonders diejenigen der Herstellung des Vakuums — die im vorigen Paragraphen angeführten Unterschiede aufwiesen, daß die Meßmethoden grundverschieden waren und daß man einen Teil der in vorliegender Arbeit beobachteten Werte als durch nebensächliche Umstände (§ 10) zu hoch gegriffen bezeichnen kann, so ist mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß die Subtraktionsmethoden in ihrem weiteren Ausbau das Vorhandensein des mit der Sondenmessung im Jahre 1910 und 1914 ermittelten Grenzwertes und auch die quadratische Charakteristik mit einer größeren als der bei diesen ersten Versuchen erreichten Genauigkeit zu bestätigen imstande sein werden. Die kurz vor der Korrektur vorgenommene, unter „neu“ angeführte Messung sowie Tab. 6 lassen diese Vermutung gerechtfertigt erscheinen. Es wird also voraussichtlich auch mit Hilfe der Subtraktionsmethoden möglich sein, die durch den Grenzwert des Gefälles gegebene Naturkonstante als vorhanden nachzuweisen und wenigstens in erster Annäherung zu bestimmen. Insofern ist es wünschenswert, daß diese Methoden weiter ausgebaut werden, wenn ich auch nach wie vor der Ansicht bin, daß die genaue und vollständig befriedigende Bestimmung des Grenzwertes des Gefälles nicht anders als mit Hilfe der Sondenmessung in der in meinen früheren Publikationen beschriebenen Weise ausgeführt werden kann.

Spannungsabfall an Verjüngungen verschiedener Form.

§ 29. Besonders für die Beurteilung, inwiefern die Ausführung der Subtraktionsmethode an einem Rohr gemäß Fig. 3 zulässig ist, aber auch, um sich ein Urteil über die Subtraktionsmethoden überhaupt zu bilden, ist es von Interesse, auf den an Verjüngungen verschiedener Form auftretenden, von Fall zu Fall recht verschiedenen Spannungsabfall näher einzugehen.

Im allgemeinen ist der Spannungsabfall um so größer, je steiler die Übergangsstelle geformt ist. Diese Formgebung war in ausgeprägtestem Maße bei dem Rohre nach Fig. 3 in seiner ersten Ausführung verwirklicht; hier war der Spannungsabfall bis zur Nahlage der Anode bei 10 M.-A. 2970—3100 Volt. Im Gegensatze dazu war bei dem Rohre nach Fig. 2 die Gestalt der Verjüngung eine besonders günstige schlanke. Entsprechend betrug der Abfall bei 10 M.-A. nur 1980 Volt, trotz-

dem bei diesem Rohre die lichte Weite von 18 mm geringer war als diejenige des Rohres nach Fig. 3 (22—23 mm) und ferner trotzdem im Rohre nach Fig. 2 die Anode in der Nahlage erheblich weiter von der Verjüngungsstelle entfernt war (50 mm) als im Rohre nach Fig. 3 (25 mm). Der Einfluß der Formgebung ist eben sehr viel größer als derjenige der anderen, immerhin schon recht nennenswerten Abweichungen. Schließlich ist beim Rohr nach Fig. 1, das seiner Gestalt nach die Mitte zwischen den beiden vorgenannten Röhren hält, der Abfall bis zur Nahlage der Anode bei 10 M.-A. 1920 Volt, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß die lichte Weite größer und die Entfernung der Anode in der Nahlage bedeutend geringer war als bei dem Rohre nach Fig. 2.

VIII. Charakteristiken einer Hochvakuum-Ventilröhre.

Die Fragestellung.

§ 30. Im Gegensatz zu meinen, die Erkenntnis der Vorgänge in unendlicher Entfernung von der Anode innerhalb der zylindrischen Bahn anstrebbenden Versuchen führen zahlreiche Arbeiten anderer Forscher Messungen zwischen Glühdraht und einer nahe ihm gegenüber gelegenen Anode aus. Es ist von Interesse, darauf einzugehen, wie die Frage der Charakteristik und der Konstanz bei solchen Anordnungen liegt, denn erst ein deartiger Einblick macht es möglich, sich ein Urteil über die hier mitgeteilten Resultate zu bilden.

Gegenwärtig scheint von vielen Seiten die Physik der Hochvakuumladung kurz und bündig dahin verstanden zu werden, daß das Dreihalbengesetz ein notwendiges und hinreichendes Kriterium für das Vorhandensein höchsten Entlüftungsgrades sei. Und zwar gemäß den ersten Arbeiten von Langmuir unabhängig von jeder besonderen Röhren- und Elektrodenform.

Demgegenüber ist zunächst einmal — ohne auf die theoretische Berechtigung der Langmuirschen Behauptung einzugehen — an Hand der vorliegenden Literatur folgendes zu betonen. Nur in den ersten Langmuirschen Veröffentlichungen (6) sind Messungen zu finden, die an einer anderen Anordnung angestellt worden sind als an dem aus theoretischen Gründen klassischen Falle, bei welchem die Anode ein Zylinder ist, in dessen Achse der Glühdraht ausgespannt ist. Während

nun aber in diesem klassischen Falle tatsächlich auch meiner Erfahrung nach das Dreihalbengesetz sich meistens bestätigt findet, und zwar bereits bei Entlüftungsgraden, die noch bei weitem nicht dem höchsten erreichbaren Vakuum entsprechen, hat Langmuir bei einer wesentlich von der klassischen abweichenden Anordnung ein Ergebnis erhalten, welches *nicht* als Bestätigung des Dreihalbgesetzes angesprochen werden kann. Langmuir führt seine abweichende Beobachtung auf den zufälligen Mangel an genügendem Vakuum zurück. Er und seine Mitarbeiter haben aber seit jener Zeit meines Wissens andere Ergebnisse als die mit der konaxialen Anordnung erlangten nicht veröffentlicht.

Nun liegen aber die Dinge meiner Erfahrung nach so, daß, wenn man die Elektronen von der Glühkathode aus nicht entweder divergieren oder parallel verlaufen läßt, das Dreihalbengesetz durchaus nicht immer erfüllt ist. Es erscheint mir deshalb sicher unzulässig, einen jeden Mißerfolg des Dreihalbgesetzes bei anderen als bei den Langmuirschen Anordnungen bestätigt zu finden, einfach damit abzutun, daß sekundäre Umstände (z. B. ungenügendes Vakuum) daran schuld seien.

Im folgenden werden Messungen mitgeteilt, aus denen sich klar ergibt, daß das Dreihalbengesetz und extremes Hochvakuum keinesfalls unbedingt miteinander verkettet sind. Es gelingt in ein und derselben Anordnung, das Dreihalbengesetz zu beobachten bei einem nicht sehr weit vorgeschrittenen Vakuum, dann aber nach Erreichung des höchsten Entlüftungsgrades eine davon recht abweichende Charakteristik. Während das quadratische Gesetz mit einer um so größeren Annäherung erfüllt ist, je höher das Vakuum, trifft das für das Dreihalbengesetz durchaus nicht bei jeder beliebigen Anordnung zu.

Die Röhre.

§ 31. Die Messungen, die ich zum Nachweis dieses Sachverhaltes hier anführen will, sind an einem Rohre gemäß Fig. 7 vorgenommen.¹⁾ Es ist dies ein Ventilrohr, wie es für die Verriegelung höchster Spannungen von mir in mehreren

1) Die Messungen wurden nicht besonders für den Zweck der vorliegenden Publikation ausgeführt, sondern sie geben Beobachtungen wieder, die ich im Laufe der Zeit für mehr technische Studienzwecke

Exemplaren hergestellt wurde. Der ursprüngliche Anwendungszweck des Rohres war, die Glühlampentemperatur auf einen derartigen Wert einzustellen, daß unabhängig von der Spannung stets ein vorgegebener Sättigungsstrom durch die Röhre floß. Dementsprechend mußten die Anoden in der aus der Figur ohne weiteres verständlichen Weise mit dicken, wärmeableitenden Kupferstäben und Radiatoren ausgestattet werden, um die beträchtlichen freiwerdenden Wärmemengen abzuführen

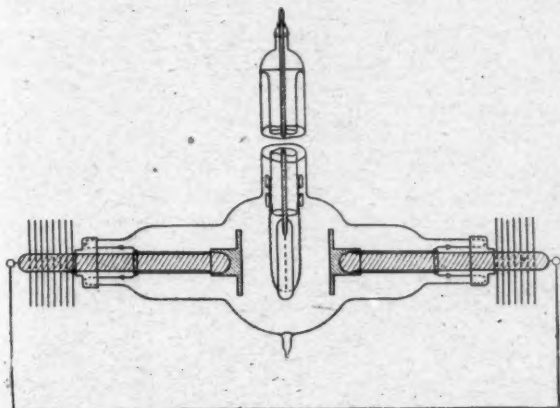


Fig. 7.

zu können. Die Anodenplatten haben einen Durchmesser von 50 mm. Die Glühdrahtwindungen liegen in der Symmetrieebene zwischen den Anoden, damit der Draht von einer statischen Beeinflussung nicht zerrissen werden kann. Deshalb ist die Glühlampe in Fig. 7 nur im Profil zu sehen. ihre Ausführung ist aber genau dieselbe wie die aus der Aufsicht Fig. 2 ersichtliche. Der Glühlampenhals ist entsprechend den hohen, zu verriegelnden Spannungen 400 mm lang. Das Rohr arbeitet vollständig befriedigend und verriegelt effektive Wechselspannungen von 80—100 Kilovolt auf die Dauer vollständig. Es ist 1500 Stunden in Betrieb gewesen, ohne daß die geringste

ausgeführt habe. Daraus erklärt sich, daß nicht immer in denselben Stromstärkegebieten gearbeitet wurde, sondern daß die Meßgebiete nur zum Teil ineinandergreifen. Für die Beurteilung der Gesetze ist das aber ohne jeden Belang.

Änderung (Zerstäubung!) aufgetreten wäre. Daraus ist zu sehen, daß das Vakuum als ein sehr hohes bezeichnet werden kann.

Die Charakteristiken.

§ 92. Bei den Versuchen wurde der Glühdraht so hoch geheizt, daß der Sättigungsstrom weit über 100 Milliampere lag. Die mit dem Rohr an stehender Gleichspannung aufgenommenen Charakteristiken sind aus den Tabellen 5a und 5b zu ersehen. Sie sind in der nämlichen Weise wie die in Abschnitt VI behandelten Charakteristiken logarithmiert in Fig. 8

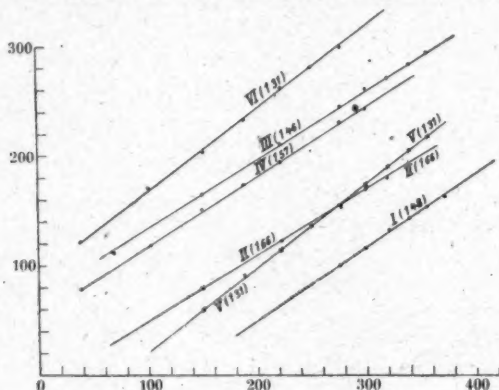


Fig. 8.

wiedergegeben. Diagramm I ist nach der ersten Evakuierung der Röhre aufgenommen, nach welcher die Röhre bereits vollständig befriedigend als Ventil arbeitete, also vom Gesichtspunkte des Kriteriums der Undurchlässigkeit des Vakuums für die Hochspannung als hochevakuiert bezeichnet werden konnte. Man sieht, daß das Dreihalbengesetz mit großer Annäherung ($n = 1,48$) erfüllt ist. Die absoluten Werte der Spannungen sind aber, wie aus der Tabelle entnommen werden kann, im Vergleich mit den späteren Messungen, niedrig.

Das nämliche Rohr wurde nun zum zweiten Male evakuiert, da erfahrungsgemäß nach einer wiederholten Evakuierung ein höheres Vakuum sich einzustellen pflegt. Alle übrigen Diagramme sind mit der Röhre in diesem Zustande aufgenommen. Zuerst das Diagramm II, welches ungeachtet des bedeutend besseren Vakuums mit seinem Exponenten $n = 1,66$ weit

mehr vom quadratischen Gesetz abweicht, als das Diagramm I. Das im Vergleich mit I höhere Vakuum ist hauptsächlich daran zu erkennen, daß bei II die der nämlichen Stromstärke entsprechenden Spannungen ungefähr das Doppelte betragen.

Diagramm III enthält die mehrere Wochen später aufgenommene Charakteristik bei höheren Stromwerten, der Exponent $n = 1,46$.

Mehrere Tage später wurde das Diagramm IV aufgenommen. Die absoluten Werte der Spannung sind merklich größer als im Diagramm III, wenn auch der Unterschied bedeutend geringer ist als zwischen I und III. Demnach ist das Vakuum auf keinen Fall schlechter geworden, sondern wahrscheinlich besser. Der Exponent n ist in diesem Falle aber 1,57, weicht also vom Dreihalbegetze bedeutend mehr ab als der von dem sicher bei viel schlechterem Vakuum aufgenommenen Diagramm I und auch mehr als der des Diagramms III, obwohl auch bei letzterem das Vakuum eher schlechter als besser war.

Auffallenderweise war die unter IV gegebene Charakteristik nicht die einzige, welche beobachtet werden konnte. Es stellte sich ebenso häufig in Zeitabständen von wenigen Sekunden beim Aus- und Einschalten des Rohres eine andere Charakteristik ein, die durch die Gerade V mit dem Exponenten 1,81 wiedergegeben ist. War eine der beiden Charakteristiken aber einmal eingestellt, dann konnten in beiden Fällen gleich gut übereinstimmende Meßreihen erzielt werden. Ich nehme mit großer Wahrscheinlichkeit an, daß der Unterschied der beiden Charakteristiken dadurch bedingt war, daß es bei dem Rohr Fig. 7 der Entladung freigestellt ist, verschiedene Bahnen zu wählen. Vermutlich liegt die Sache so, daß bei der einen der Charakteristiken die Entladung ziemlich direkt von der Glühlampe nach den Anoden übergeht und gar nicht oder verhältnismäßig wenig die Glaswände berührt. Bei der anderen Charakteristik nimmt die Entladung aber einen größeren Querschnitt ein, so daß sie ausgiebig die Glaswände bespült. Je nachdem, wie die Aufladung der Glaswand zufällig stattfindet, wird die eine oder die andere Charakteristik von der Entladung befolgt. Gestützt wird diese Auffassung durch einen durch die Gerade VI dargestellten Versuch, bei welchem die eine Anodenplatte entweder vollständig ohne Zuleitung gelassen oder mit der Glüh-

lampe verbunden wurde, so daß nur eine Platte als Anode wirksam war. Bei einer solchen Arbeitsweise ist es unvermeidlich, daß die Entladung ausgiebig mit der Glaswand in Berührung kommt. Es stellt sich hier tatsächlich für den Exponenten genau der nämliche Wert ein wie bei V, nämlich 1,81.

Allgemeine Folgerung.

§ 33. Daraus ergibt sich in absolut einwandfreier Weise, daß im nämlichen, wenn auch extrem hohen Vakuum je nach der Beschaffenheit der Entladungsbahn ganz verschiedene Gesetzmäßigkeiten bestehen können. Man erkennt auch hieraus, wie berechtigt das in meinen Arbeiten verfolgte Bestreben ist, nur in „unendlicher Entfernung von den Elektroden“ und nur in einer definierten zylindrischen Bahn zu beobachten. Es ist in der Tat nicht möglich, den Gegenstand der Untersuchung anders als in dieser Weise eindeutig zu definieren.

Bedenkt man ferner, daß das Dreihalbesetz mit größter Annäherung im Falle I, also bei verhältnismäßig schlechtestem Vakuum erfüllt war, so sieht man ein: *Das Dreihalbesetz ist keineswegs ein notwendiges und hinreichendes Kriterium für das Bestehen höchster Entlüftungsgrade.* Es gibt eine ganze Anzahl von Werten für den Exponenten der Spannung, die sich in Wirklichkeit zum mindesten nicht weniger häufig als das Dreihalbesetz einzustellen pflegen. Nur ein besonderer Fall, in welchem meine Erfahrungen aber nicht weit genug reichen, könnte hiervon ausgenommen sein. Nämlich die Langmuirsche konaxiale Anordnung, als deren Spezialausführung vielleicht der Versuch von Germershausen (11) angesehen werden kann, bei welchem die Elektronenbahnen parallel verlaufen. Für derartige Anordnungen geht meine Kenntnis nur so weit, daß ich mit Bestimmtheit angeben kann, daß hier das Dreihalbesetz schon bei verhältnismäßig hohem Gasdrucke in großer Annäherung besteht.

IX. Isolatoren und Hochvakuumentladung.¹⁾

Bekannte Beobachtungen.

§ 34. Dem Verhalten von Isolatoren unter dem Aufprall von Elektronen im Hochvakuum ist bisher wenig Beachtung

1) Es ist für alle geschilderten Beobachtungen unerlässliche Bedingung, daß die Entladungsbahn von Isolatoren umgeben sei, Metallbelege — beispielsweise solche, die sich durch Zerstäubungen zu bilden pflegen — bringen außerordentliche Fehlerquellen mit sich und stören die Beobachtungen aufs empfindlichste.

geschenkt worden. Tatsächlich kann in jedem, noch so hoch evakuierten Glühkathodenrohr, wenn es die geometrische Anordnung nur irgendwie zuläßt, die Glaswand durch Elektronenaufprall nicht nur zur intensiven grünen Fluoreszenz erregt, sondern auch bis auf Schmelztemperatur erhitzt werden. Die nämliche Glaswand fluoresziert rot (1), nach Ermüdung blaviolett, wenn sie mit dem raumladungslosen Entladungsgebilde in Berührung gebracht wird. Es tritt auch dabei eine intensive Erhitzung des Glases ein. Das Hochvakuum verhindert es also keinesfalls, daß der Isolator die ihm zugeführte Ladung irgendwie abgibt, ganz ohne daß eine Ionisation sich bei dem Ausgleich der Ladungen beteiligen würde. Ich habe seit Anfang 1914 des öfteren (12, 13, 14) auf diesen Umstand hingewiesen und darauf aufmerksam gemacht, daß eine Aufladung der Glaswand keinesfalls an der Abwesenheit der grünen Fluoreszenz gegenüber dem Brennfleck der Hochvakuum-Röntgenröhren verantwortlich gemacht werden kann, wie das wiederholt von Coolidge und seinen Mitarbeitern mit einer gewissen Selbstverständlichkeit behauptet wird.¹⁾

Ein neuer Versuch.

§ 35. Ein hübscher Versuch, der es beweist, daß selbst der beste, hitzebeständige Isolator, nämlich Quarz, sich nicht annähernd auf ein Potential aufladen läßt, welches den weiteren Aufprall der Elektronen verhindern würde, ist in Fig. 9 dargestellt. Es ist dies nichts anderes als eine Röntgenröhre meiner Konstruktion, bei welcher an Stelle der Antikathode eine auf langem Quarzstiel isoliert befestigte Quarzplatte an-

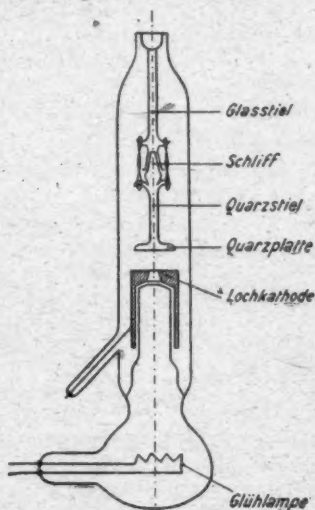


Fig. 9.

1) Auf diesem Wege ist von mir Anfang 1914 zum ersten Male auf das Vorhandensein einer Doppelschicht im Brennfleck von Röntgenröhren geschlossen worden.

geordnet ist. Es ist selbst im höchsten herstellbaren Vakuum möglich, diese Quarzplatte auf jede beliebige Temperatur zu erhitzen, wenn zwischen Glühlampe *G* und Lochkathode *K* eine Entladung eingeleitet wird. Dem bestehenden Sprachgebrauch nach würde man die Erscheinung so beschreiben, daß in der Öffnung der Lochkathode ein Striktionskathodenstrahl entsteht, welcher auf den Quarz aufprallt. Daß aber die Quarzplatte sich nicht im ersten Moment der Entladung auflädt und dann die nachfolgenden Elektronen abstößt, das ist eine Tatsache, die nur durch die Annahme einer positiven, die negative Aufladung ausgleichenden Ladung erklärt werden kann.

Die Beziehung zum Hauptthema.

§ 36. Jedenfalls verdienen die in der vorliegenden Arbeit behandelten Erscheinungen im zylindrischen Teile von Glasröhren auch von dem Gesichtspunkte des Verhaltens der Isolatoren im Hochvakuum aus behandelt zu werden. Tatsächlich bringt der Versuch mit der Quarzplatte den Beobachter auf den Gedankengang (§ 4), demzufolge Langmuir meinen Versuchen ein hinreichendes Vakuum absprechen wollte. Und es sind sicherlich nicht die Gasreste dafür verantwortlich, wenn die von mir verwendeten engen Glasröhren sich selbst im Bade flüssiger Luft, bei deren Temperatur sie besonders gut isolieren, nicht aufladen und einen fernerer Entladungsdurchgang nicht versperren, wenn ferner in der Hochvakuumröntgenröhre eine Aufladung der Glaskugel und in dem Versuch mit der Quarzplatte eine Aufladung der letzteren nicht stattfindet.

X. Zusammenfassung.

A. Es wird für die Untersuchung der Hochvakuumentladung in zylindrischen Entladungsbahnen an Stelle der früher von mir benutzten Sondenmessung die Subtraktionsmethode in drei verschiedenen konstruktiven Ausführungen an von der Pumpe abgeschmolzenen Röhren angewandt. Nach gegenwärtigem Stande der Ergebnisse kann das Gesetz der linearen Verteilung des Potentialgefälles längs der Entladungsachse als durch die Subtraktionsmethode neu erwiesen angesehen werden.

B. Die neuen Versuche ergeben eine erhebliche Annäherung an das quadratische Gesetz, obwohl die Apparate für die Aufnahme ganz genauer Charakteristiken nach der Subtraktions-

methode noch verbessert werden müssen. Bei einer der Versuchsröhren liefert aber bereits *die direkt an den Röhrenklemmen vorgenommene Messung der Spannung das quadratische Gesetz.*

C. Durch Temperaturmessungen an den Anoden wird das Vorhandensein einer absolut ungeordneten Bewegung und einer Elektrizitätsleitung nach Art der metallischen innerhalb des Entladungsgebildes erneut nachgewiesen. Außerdem folgt aus diesen Messungen in unabhängiger Weise ein Rückschluß auf die Raumladungsfreiheit und somit auf die lineare Verteilung des Potentialgefälles im Entladungsgebilde.¹⁾

D. Durch Versuche an einem besonderen Hochvakuumventil wird erwiesen, daß dem Dreihalbgesetz nur eine beschränkte Gültigkeit zukommt und es keinesfalls im allgemeinen Falle ein notwendiges, um so weniger ein hinreichendes Kriterium für das Bestehen höchster Vakua ist. Es werden Versuche mitgeteilt, bei denen in einem verhältnismäßig schlechten Vakuum das Dreihalbgesetz gilt, bei einer vollkommeneren Entlüftung des nämlichen Rohres aber sich eine erhebliche Abweichung von ihm einstellt.

F. Um die Tatsache, daß durch enge, lange Rohre selbst im höchsten Vakuum mit Spannungen von der Größenordnung von nur 1000 Volt erhebliche Stromstärken durchgeschickt werden können, verständlich zu machen, wird auf anderweitige Erfahrungen und einen neuen, besonderen Versuch hingewiesen, denen zufolge selbst die besten Isolatoren (Quarz, in flüssiger Luft gekühltes Glas) unter dem Anprall der Elektronen im Hochvakuum sich nicht annähernd auf das der Elektronengeschwindigkeit entsprechende Potential aufladen.

G. Die Versuche verdienen es, an den Erfahrungen gemäß umkonstruierten Röhren hauptsächlich in der Richtung fortgesetzt zu werden, ob mit Hilfe der Subtraktionsmethoden das quadratische Gesetz mit voller Genauigkeit zuverlässig reproduzierbar gezeigt werden kann. Besonders aber, ob in von der Pumpe abgeschmolzenen freihängenden Röhren ein

1) Diese Tatsachen habe ich in meinen früheren Arbeiten mit den Worten zusammengefaßt, daß selbst im höchsten Vakuum ein Entladungsgebilde bestehen kann, das alle Merkmale der bei höherer Gasdichte bekannten positiven Lichtsäule trägt.

genügendes Vakuum verwirklicht werden kann, um dieses Gesetz sowie den in meinen früheren Arbeiten mit Hilfe von Sondenmessungen ermittelten Grenzwert des Gefalles mit noch größerer Annäherung wiederzufinden.

XI. Tabellen.

In den folgenden Tabellen werden die Versuchsergebnisse des öfteren doppelt wiedergegeben, wobei die zusammengehörenden Reihen mit der gleichen Zahl, aber entsprechend mit dem Buchstaben a oder b bezeichnet sind. Die mit a bezeichneten Reihen enthalten die Ablesungen genau in derselben Reihenfolge, in welcher sie gewonnen wurden, damit man Einblick habe in die jedesmal erzielte Übereinstimmung. Die Reihen unter b geben aber die in Milliampères und Volts umgerechneten Ablesungen in der Reihenfolge der wachsenden Zahlen.

Abgewichen von diesem System wurde nur in wenigen Fällen, so im Falle von Tab. 4a und 4b, welche die Werte enthält, zwischen denen die hier wenig konstanten Beobachtungsreihen zu schwanken pflegten.

Tabelle 1a.

Rohr mit verschiebbarer Anode.

Hint. Stellung Anfangsmessung		Vordere Stellung		Mittlere Stellung		Hintere Stellung Schlußmessung	
i	v	i	v	i	v	i	v
100	149	100	102	60	93	60	110,5
60	110	60	78	70	101,5	70	120,5
70	121	70	84	80	109,5	80	130,5
80	130	80	90	90	118	90	140,5
90	140	90	96,5	100	125,5	100	149,5
100	149	100	102	60	93,5	60	110,5
60	110	60	78	70	101	70	120,5
70	120	70	84	80	109	80	130,8
80	130	80	90	90	118	90	140,5
90	140	90	96	100	125,5	100	149,5
100	149	100	102	110	133	110	158
110	157	110	108,5	120	140	120	166,5
120	165,5	120	113,5	100	125	20	86
100	147	100	100	20	80	30	96
		20	73	30	88,5	40	102
		30	82,5	40	91	50	100
		40	85	50	103	60	110
		50	83	60	93	70	121
		60	93,5	70	102	100	149,5
		70	84	100	126		
		100	102				

Tabelle 1b.

Milliampere	Vordere Stellung Volt	Mittlere Stellung Volt	Hinterer Stellung Volt
10,8	2070	2460	2920
12,3	2250	2680	3210
14,4	2370	2900	3450
16,2	2550	3150	3700
18,0	2700	3320	3950
19,8	2870	3520	4160
21,6	3000	3710	4370

Diese Tabelle enthält die Umrechnung der unter 1a verzeichneten Werte außer denjenigen, welche der Stromablesung 50 sowie kleineren Stromstärken entsprechen, weil bei diesen geringeren Stromstärken andere labile, hier nicht interessierende Kurvenäste bestehen.

Tabelle 2.

Rohr mit verschiebbarer Anode.

Nachweis der linearen Verteilung des Potentialgefälles
aus der Tabelle 1a.

	$B - A$	$A + \frac{B - A}{2}$ (= C berechnet)	C (beobachtet)
i	v	v	v
100	47	125,3	125
60	32,5	94,0	93
70	36,5	102,2	101,5
80	40,5	110,3	109,5
90	44	118,7	118
110	48,5	157,3	158
120	53	166,5	166,5

Die erste Kolonne enthält die Stromablesung; die zweite die Differenz $B - A$ der der betreffenden Stromstärke entsprechenden Spannungsablesungen in der hinteren und vorderen Lage; die dritte die Spannung in der vorderen Lage, vermehrt um die Hälfte der gedachten Differenz, also $A + \frac{B - A}{2}$, die vierte schließlich die Spannung C , welche in der mittleren Lage der Anode beobachtet wurde.

Tabelle 3a.

Rohr mit verschiedenen Anodenansätzen gemäß Fig. 2.

Kürzerer Ansatz		Längerer Ansatz	
i	v	i	v
30	30	80	105
40	35	90	113
50	40	100	118
60	45	110	124
70	49,5	80	105
80	54	70	97
90	58	60	88,5
100	62	50	80
110	66	40	70
120	69	30	60
80	54	20	49
30	30	80	105
40	35	100	118
50	40	20	49
60	45	30	60
70	49,5	40	70
80	54	50	80
30	30	60	90
20	25	70	97,5
80	54	80	105,5
		90	113
		100	118
		110	127
		120	130
		80	105
		90	112,5
		80	105

Tabelle 3b.

Umrechnung von 3a.

Milliampere	Kürzerer Ansatz	Längerer Ansatz	Differenz
	Volt	Volt	Volt
3,3	1060	2150	1090
5,0	1320	2640	1320
6,7	1540	3080	1540
8,3	1760	3510	1750
10,0	1980	3910	1930
11,7	2180	4270	2090
13,4	2380	4640	2260
15,0	2550	4960	2410
16,7	2720	5200	
18,4	2900	5590	
20,0	3040	5710	

Die Differenzen der drei letzten Zahlen sind infolge der jedenfalls durch die große Stromstärke verursachten großen Erhitzung nicht mehr gut brauchbar.

Tabelle 4a.

Rohr mit zwei Anoden gemäß Fig. 3.

Gesamtlänge mit fester Anode		Entfernbare Anode (in Nahlage)	
i	v	i	v
70	112	30	labil
80	119	40	40-43
90	126,5	60	43-45
70	112	70	47-49
60	104	80	48-51
50	95	90	51-53
40	85		
30	77,5		
50	96		
60	104		
70	113		
80	119		
90	127		
80	119		
40	85,5		
80	119		
70	112		
60	104		
50	96		
40	86		
80	119		
90	127		
80	119,5		

Tabelle 4b.

(Entspricht Tab. 4 a umgerechnet.)

Milliampere	Gesamtlänge mit fester Anode Volt	Entfernbare Anode in Nahlage Volt	Differenzen Volt
5,0	5350	labil	—
6,7	5900	2790-2820	3080-3110
8,3	6600	2790-2970	3630-3810
10,0	7190	2970-3100	4090-4220
11,7	7800	3270-3380	4420-4530
13,3	8150	3350-3520	4630-4800
15,0	8750	3520-3680	5070-5230

Tabelle 5a.

Die Beobachtungsreihen dieser Tabelle sind übereinstimmend mit den Kurven des Diagramms Fig. 8 numeriert.

I		II		III		IV		V		VI	
i	v	i	v	i	v	i	v	i	v	i	v
90	64	90	130	130	155	60	89	80	47	80	92
100	68	50	91	110	139	50	80	60	38	70	83
		70	111	90	123	40	69	70	42,5	60	74
110	73	90	129	70	105	80	107	80	47	30	43,5
		110	144	50	85	90	115	90	51	40	55
120	77	130	159	130	155	70	98	100	56	50	65
130	81	30	67	120	148	60	89	110	60	60	74
140	84	50	90	100	132	90	115	120	64,5	70	83
80	labil	110	145	60	95	70	98	130	68	80	92
100	68	100	137	70	105	40	69	110	60	30	44
80	labil					90	115	100	55,5	40	55
140	84					100	122	60	38	50	64,5
130	80					90	115	70	42,5	60	74
120	76					70	98	80	47	70	84
110	72					40	69	90	51	80	92
100	67					30	57	110	60	90	101
90	63					20	45	100	55,5	80	92
						60	89	120	64,5	50	64
						80	107	130	68	30	44
						90	115	60	38	20	33
						100	121	50	33		
						Nach		41	29		
						längerer		60	38		
						Belastung		120	64,5		
						mit 100:					
						90	130				

Tabelle 5b.

(Umrechnung von 5a.)

I		II		III		IV		V		VI	
M.A.	V.	M.A.	V.	M.A.	V.	M.A.	V.	M.A.	V.	M.A.	V.
15,0	845	8,3	1200	20,9	1740	11,3	1420	28,3	1040	17,0	1380
16,7	898	11,7	1460	26,0	1950	17,0	1790	34,0	1200	22,7	1730
18,4	963	15,0	1700	29,2	2150	22,7	2170	39,7	1340	28,3	2040
20,1	1020	16,7	1810	37,5	2520	28,3	2520	45,3	1480	34,0	2330
21,7	1070	18,4	1900	41,7	2710	34,0	2800	51,0	1610	39,7	2650
23,4	1110			45,9	2850	39,7	3090	56,7	1750	45,3	2900
				50,0	3060	45,3	3370	62,3	1890	51,0	3180
				54,2	3180	51,0	3630	68,0	2040		
						56,7	3850	73,7	2140		

Tabelle 6.

(Bei den Korrekturen nachgetragten, vgl. § 26 und 27.)

Rohr mit zwei Anoden gemäß Fig. 3, verbesserte Ausführung.

Milliampere	Gesamtlänge mit fester Anode Volt	Entfernbarer Anode in Nahlage Volt	Differenzen Volt
5,00	4820	3000	1820
6,67	4640	2030	2610
8,35	5220	2260	2960
10,00	5740	2410	3330
11,70	6250	2590	3660
13,38	6750	2790	3960
15,00	7250	3000	4250
16,70	7710	3200	4510
18,40	8150	3370	4780
20,00	8620	3550	5070
21,70	8980	3700	5280

Literaturverzeichnis.

1. J. E. Lilienfeld, Ann. d. Phys. **32**. S. 673—738. 1910.
2. J. E. Lilienfeld, Ann. d. Phys. **43**. S. 24—46. 1914.
3. F. Soddy, Phys. Zeitschr. **9**. S. 1. 1908.
4. Lilienfeld, ebenda, **9**. S. 193. 1908.
5. Lilienfeld u. Rosenthal, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **18**. 4. S. 256—261. 1912; vgl. auch D.R.P. 256534 (1911).
6. Langmuir, Physic. Review (2) **2**. S. 450. 1913.
7. Langmuir, Phys. Zeitschr. **15**. S. 348. 1914.
8. Lilienfeld, Physic. Review **3**. S. 364—365. 1914.
9. Lilienfeld, Phys. Zeitschr. **15**. S. 744—746. 1914.
10. Lilienfeld, Ber. d. math.-phys. Klasse d. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig, **64**. S. 420ff. 1912.
11. Germershausen, Ann. d. Phys. **51**. S. 705ff., 847ff. 1916.
12. Lilienfeld, Sächs. Ges. d. Wiss. **66**. S. 76—79. Leipzig, Febr. 1914.
13. Lilienfeld, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **23**. S. 383 1915.
14. Lilienfeld, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. **69**. S. 45—56. Leipzig 1917.

(Eingegangen 11. August 1919.)

2. Die Dampfspannung des festen Broms¹⁾; von Teófilo Isnardt.

(Übersetzt und mitgeteilt von R. Gans.)

§ 1. Im Laufe einer Untersuchung über die Dissoziation des Broms bekam ich den Verdacht, daß die von Ramsay und Young gemessenen Werte der Dampfspannung des festen Broms nicht richtig seien, sondern daß die wahren Werte größer sein müßten.

Deshalb beschloß ich, in einer besonderen Arbeit diese Frage zu studieren.

Über die Dampfspannung des Broms bestehen, soviel ich weiß, drei experimentelle Arbeiten.

Roozeboom²⁾ hat 1884 die Dampfspannung des flüssigen Broms zwischen 0° und 60°, d. h. also bis zum Siedepunkt gemessen. Die von ihm gefundenen Werte finden sich in der weiter unten gezeichneten Kurve (Fig. 3); sie wurde 1886 von Ramsay und Young³⁾ genauer bestimmt, deren Angaben bis heute als richtig gelten.

Aus ihren Beobachtungen, die sich nur bis auf einige Grade unter den Schmelzpunkt des Broms erstrecken, hat Tsuruta⁴⁾ thermodynamisch die Temperatur des Tripelpunktes ($-7,1^{\circ}$) und die Sublimationswärme berechnet. Die nach seinen Daten (d. h. also nach den Beobachtungen von Ramsay und Young) ermittelte Dampfspannungskurve ist auch in unsere Fig. 3 aufgenommen und bis -21° verlängert worden unter der Annahme, daß sie einer Beziehung der Form

$$(1) \quad \log p = \frac{a}{T} + b \log T + c$$

1) Vgl. auch Contribución al estudio de las ciencias. Univ. Nacional de La Plata, 1. S. 419. 1916.

2) C. W. B. Roozeboom, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 3. S. 29, 59, 73, 84. 1884.

3) W. Ramsay u. S. Young, Journ. Chem. Soc. 49. S. 453. 1886. Die Beschreibung der Methode befindet sich ibid. 47. S. 48. 1885.

4) K. Tsuruta, Phys. Zeitschr. 1. S. 417. 1900.

genügt, die sich aus der Clausiusschen Gleichung unter der Voraussetzung konstanter spezifischer Wärmen ableitet.

Die neueste experimentelle Arbeit über die Dampfspannung des Broms stammt von Cl. und M. Cuthbertson¹⁾; sie gingen bei ihren Beobachtungen bis $-80,0^{\circ}$ hinunter.

Ihre Methode war eine optische. Mittels des Jaminschen Differentialrefraktometers wurde der Brechungsindex n des Dampfes bestimmt und die Dichte d nach der Formel

$$\frac{n-1}{d} = \text{const}$$

berechnet. Sie bestimmten die Konstante dieser Beziehung, indem sie die Dampfspannung für den Schmelzpunkt des Broms ($p = 44,5$ mm Hg) gemäß den Messungen von Ramsay und Young als richtig annahmen. Sie haben in Wahrheit also nur relative Messungen gemacht. Diese sind, wie wir sehen werden, sehr gut, fallen aber alle zu klein aus, weil der Dampfdruck bei der Schmelztemperatur von Ramsay und Young zu niedrig gemessen worden ist.

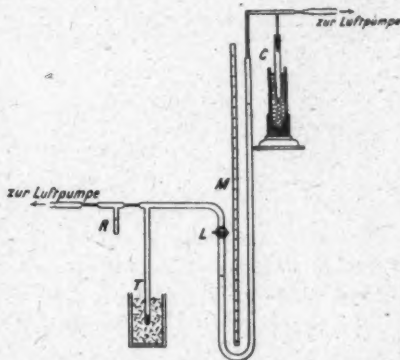


Fig. 1.

Die Werte dieser Beobachtungen finden sich auch in unserer Fig. 3 eingezeichnet und zeigen, daß dieselben in dem Intervalle, in welchem Ramsay und Young gemessen haben, größer sind als die Zahlen dieser Forscher.

Wegen der erwähnten Abweichungen schien es mir von Interesse, die Dampfspannung des Broms von Neuem zu messen, und zwar tat ich das nach zwei verschiedenen Methoden.

§ 2. *Erste Methode.* Der eine Schenkel eines Ölmanometers M (Fig. 1) befand sich in Verbindung mit dem Glasrohr T , welches mit Brom der Firma Poulenc beschiekt war.

1) Cl. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. (A) 85. S. 306. 1911.

Von dort gelangt man zu dem mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Gefäß *R*, das zur Absorption von Wasserdampf diente, und weiter zur Luftpumpe. Zwischen dem Manometer *M* und dem Rohre *T* war ein gut schließender Hahn *L* eingeschaltet.

Der andere Manometerschenkel von über 1 m Höhe war in Verbindung mit einem Rohre *C* aus schwer schmelzbarem Glase, in dem sich Kokosnußkohle befand; dieses Rohr konnte zur Absorption der letzten Luftreste mittels flüssiger Luft abgekühlt werden.

Bei der Konstruktion des Manometers wurde die im Öl befindliche Luft durch vorsichtiges Erwärmen unter gleichzeitigem Pumpen entfernt. Die letzten Reste wurden von der Kohle absorbiert.

Zur Messung wurde das mit Brom beschickte Rohr in eine Kältemischung getaucht und im Gleichgewichtszustand das Manometer mittels des Maßstabes *M* abgelesen.

Vorher war der ganze Apparat evakuiert worden, während das Rohr *T* sich in flüssiger Luft befand.

Während der ganzen Dauer der Messungen blieb das Rohr mit Kokosnußkohle in flüssiger Luft.

Nach jeder Messung überzeugte ich mich durch Kondensation des Broms mit flüssiger Luft, daß sich im Apparat keine Luft befand.

Nachträglich wurde das spezifische Gewicht des Öls durch Wägung mit dem Pyknometer bestimmt, und zwar wurden aus beiden Manometerschenkeln Proben entnommen, weil auf der linken Seite das Öl ein wenig Brom absorbiert hatte; jedoch gaben beide Bestimmungen merklich dasselbe Resultat.

Die benutzten eutektischen Kältemischungen waren die folgenden: 1. Eis und NaCl, 2. Eis und NH_4Cl , 3. Eis und KCl, 4. Eis und Wasser; sie wurden in wärmeisoliertem Gefäß angesetzt und zwar in so großer Menge, daß die Temperatur eine Stunde lang konstant blieb.

Die Temperaturen dieser Mischungen wurden mit einem von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichten Platinwiderstandsthermometer gemessen, welches vorher bei 0° und 100° kontrolliert worden war.

Man erhielt so die Temperaturen:

- | | |
|-----------------------------------|---------|
| 1. Eis und NaCl | — 21,1° |
| 2. Eis und NH_4Cl | — 15,5° |
| 3. Eis und KCl | — 10,9° |
| 4. Eis und H_2O | 0,0° |

Die Temperaturen der Mischungen 2. und 3. weichen ein wenig von den Angaben in den Tabellen von Landolt-Börnstein ($-15,8^\circ$ bzw. $-11,1^\circ$) ab.

Zweite Methode. Die zweite, mir von Hrn. Prof. Gans vorgeschlagene Meßmethode war die folgende. Ein Ballon *B* (Fig. 2) von mehr als 1 Liter Inhalt befand sich unter Zwischenschaltung eines mit CaCl_2 gefüllten Trockenrohres *S* in Verbindung mit dem Rohre *T*, welches 1–2 g Brom enthält. Auf der anderen Seite kommunizierte der Ballon mit einem kleinen Kondensationsrohr *C* von 3–4 cm³ Inhalt und mit der Pumpe.

Zuerst wurde der Apparat vollkommen evakuiert, während das Rohr *T* mit dem Brom sich in flüssiger Luft befand, und dann die Verbindung mit der Pumpe an der Lampe zugeschmolzen. Darauf tauchte man das Rohr *T* in eine der oben erwähnten Kältemischungen und wartete eine Stunde.

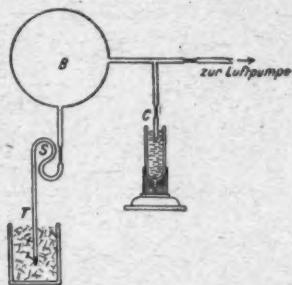


Fig. 2.

Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Verbindung zwischen dem Ballon und dem Trockenrohr zugeschmolzen und die Temperatur der Umgebung gemessen.

Dann kondensierte man mittels flüssiger Luft alles Brom im Kondensationsrohr *C* und schmolz dieses ab.

Die Brommenge in *C* bestimmte man schließlich durch Wägung, das Volumen des Ballons durch Auswägen mit Wasser.

Kennt man die Masse des Broms sowie sein Molekulargewicht, also auch die Anzahl Mole *n*, die im Volumen *V* des Ballons bei der absoluten Temperatur *T* der Umgebung enthalten waren, so berechnet man den Druck (die Dampfspannung) nach dem Gasgesetz $pV = nRT$ mit $R = 0,08207^1$). Dazu

1) W. Nernst, Theor. Chemie, 7. Aufl. S. 42.

ist man berechtigt nach den Untersuchungen von Perman und Atkinson¹⁾, welche die Dichte des Broms bis 300° C normal fanden.

Das Atomgewicht wurde zu 79,92 angenommen.²⁾

§ 3. *Resultate.* Die Ergebnisse der Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

Temp.	Dampfspannung in mm Hg		Angenommener Wert in mm Hg
	1. Meth.	2. Meth.	
- 21,1°	18,06	15,867	15,76 ³⁾
		15,682	
		15,716	
		24,97	
- 15,5	24,93	24,97	24,95
- 10,9	35,49	35,29	35,37 ⁴⁾
0	65,82	65,84	65,83

Die ersten drei Werte sind Dampfspannungen des festen Broms. Aus ihnen berechnen sich die Konstanten der Formel (1)

$$(1) \quad \log p = \frac{a}{T} + b \log T + c$$

zu

$$a = -7109,142; b = -43,33195; c = 133,46929,$$

wenn man p in mm Hg annimmt und \log den Logarithmus zur Basis 10 bedeutet.

1) Perman u. Atkinson, Proc. Roy. Soc. 48. S. 45; 66. S. 10. 1900.

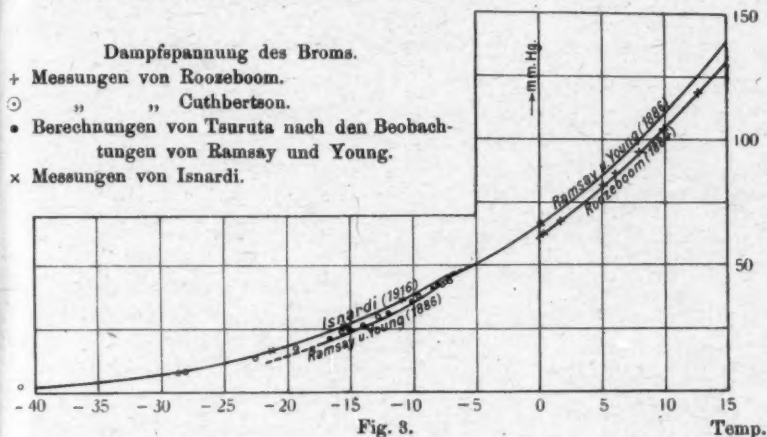
2) Abegg, Handb. d. anorg. Chemie, 4, 2. S. 215.

3) Der nach der ersten Methode erhaltene Wert war sicherlich falsch und wurde deshalb beim Mittel nicht berücksichtigt.

4) Der angenommene Wert wurde näher an der nach der zweiten Methode erhaltenen Zahl gewählt.

5) Der Koeffizient b müßte eigentlich gleich der Differenz der Molekularwärmen des festen und dampfförmigen Broms, dividiert durch die Gaskonstante $R = 1,985$ cal sein. Der gefundene Wert weicht sehr vom theoretischen ab, aber das hat nur äußerst geringen Einfluß auf die Kurvenform, weil der Term mit b nur eine kleine Korrektion bedeutet (Änderung der Sublimationswärme mit der Temperatur). Nimmt man $b = 0$ an, und berechnet man a und c so, daß sie den Beobachtungen bei $-21,1^\circ$ und bei $-10,9^\circ$ genügen, so wäre der für $t = -15,5^\circ$ berechnete p -Wert nur um 0,1 mm kleiner als der gemessene, und der für $t = -41,3^\circ$ wäre nur um 0,05 mm größer als der, welcher sich mit den im Text angegebenen Konstanten a, b, c ergibt.

Formel (1) ist auch mit den obigen Konstanten in die Fig 3 eingezeichnet, und zwar sind die beobachteten Punkte durch ein Kreuz markiert. Wie man sieht, stimmt die bis $-41,3^{\circ}$ extrapolierte Kurve in ihrem extrapolierten Teil gut mit den Beobachtungen von Cuthbertson, aber nicht mit der Ramsay-Youngschen Kurve überein.



Tsuruta berechnete nach den Ramsay-Youngschen Werten die Dampfspannung des Broms bei 0° und fand $p = 66,4$ mm, während der von mir gemessene Wert um 1 Proz. niedriger ist.

Mittels der oben angegebenen Konstanten a , b , c haben wir folgende Tabelle der Dampfspannung des festen Broms berechnet (vgl. auch Fig. 3).

Tabelle 2.

t in $^{\circ}$ C.	p in mm Hg		t in $^{\circ}$ C.	p in mm Hg	
	Isnardi	Ramsay u. Young		Isnardi	Ramsay u. Young
- 7,32	46,2	—	- 15,5	24,95	—
- 8,0	43,5	42,0	- 16,0	23,8	20,8
- 10,0	37,5	35,5	- 18,0	20,4	—
- 10,9	35,37	—	- 20,0	17,4	—
- 12,0	32,6	29,8	- 21,1	15,75	12,9 (extrapol.)
- 14,0	28,0	24,8	- 25,0	11,2	—

§ 4. *Der Tripelpunkt.* Tsuruta berechnete mittels der Ramsay-Youngschen Werte die Schmelztemperatur, d. h. die Temperatur des Tripelpunktes zu $-7,1^{\circ}$. Für diese Temperatur ist nach der von ihm gezeichneten Kurve die Dampfspannung

$$t = -7,1^{\circ}; p = 45,5 \text{ mm.}$$

Ramsay und Young¹⁾ haben für den Schmelzpunkt $p = 44,5 \text{ mm}$ gefunden.

Die direkt gemessenen Werte der Schmelztemperatur des Broms sind aber im allgemeinen etwas niedriger gefunden worden, als der Wert von Tsuruta. So fand Regnault²⁾ $-7,32^{\circ}$; Philipp³⁾, van der Plaats⁴⁾ und Terwogt⁵⁾ $-7,3^{\circ}$. (Schon vorher hatte Pierre Zahlen zwischen $-7,5^{\circ}$ und -8° gefunden.)

Wir können also als Temperatur des Tripelpunktes den Wert

$$t = -7,3^{\circ}$$

annehmen und mit ihm aus unserer Formel die ihm entsprechende Dampfspannung berechnen. So finden wir

$$p = 46,4 \text{ mm Hg,}$$

ein Wert, der um etwas mehr als 1,5 Proz. von dem von Tsuruta berechneten abweicht.

Unsere Formel gibt für $t = -7,3^{\circ}$ den Wert

$$(2) \quad \left(\frac{dp}{dT} \right)_{-7,3^{\circ}} = 3,202 \text{ mm Hg,}$$

während Tsuruta 3,7 mm findet.

Für andere Temperaturen gilt

$$(3) \quad \frac{dp}{dT} = p \left(\frac{b}{T} - \frac{a}{0,43425 T^2} \right),$$

wo a und b die oben angegebenen Konstanten bedeuten.

1) Ramsay u. Young, Journ. Chem. Soc. **49**. S. 453. 1886.

2) Regnault, Ann. de Chim. et de Phys. **22**. S. 268. 1849; vgl. auch Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie **4**, 2. S. 222.

3) J. Philipp, Ber. Deutsch. chem. Ges. **12**. S. 1424. 1879.

4) J. D. van der Plaats, Rec. Trav. Chim. Pays Bas. **5**. S. 34. 1888; vgl. auch Abegg, a. a. O.

5) P. C. E. Meerum Terwogt, Z. anorg. Chem. **47**. S. 203. 1905.

§ 5. *Sublimationswärme.* Mittels des Wertes (2) kann man die Sublimationswärme eines Mols nach der Formel¹⁾

$$S = 1,985 T^2 \frac{1}{p} \frac{dp}{dT}$$

berechnen. Dividiert man dann durch das Molekulargewicht ($2 \cdot 79,9 = 159,8$), so erhält man die Sublimationswärme eines Gramms.

Für den Tripelpunkt $t = -7,3^\circ$ ergibt sich so

$$(4) \quad s = 60,7 \text{ cal.}$$

Diesen Wert kann man mit der Summe der Verdampfungs- und Schmelzwärme für dieselbe Temperatur vergleichen.

Regnault²⁾ fand für die Schmelzwärme des Broms

$$l = 16,185 \text{ cal.}$$

Die Verdampfungswärme r läßt sich auch aus seinen Messungen ableiten. Er fand für die Wärme, die nötig ist, um 1 g Flüssigkeit von 0° bis zur Siedetemperatur zu erwärmen und dann zu verdampfen, 50,95 cal.

Mittels des Wertes für die spezifische Wärme des flüssigen Broms (0,108 cal zwischen $-6,3^\circ$ und $+58^\circ$ nach Regnault) und der spezifischen Wärme des Dampfes bei konstantem Druck ($c_p = 0,0555$; vgl. A. begg, a. a. O., S. 236) findet man

$$r = 46,8 \text{ cal,}$$

so daß

$$s = l + r = 63,0 \text{ cal.}$$

Dieser auf sehr indirektem Wege bestimmte Wert weicht nicht stark von dem in (4) berechneten ab.

Die von Tsuruta aus den Ramsay-Youngschen Zahlen berechnete Dampfspannungskurve würde $s = 78,1 \text{ cal}$ geben, d. h. einen Wert, der von dem experimentell bestimmten über viermal so viel abweicht, wie der aus unserer Kurve berechnete.

§ 6. *Zusammenfassung.* 1. Die Dampfspannung des festen Broms wurde gemessen, und es ergaben sich merklich höhere Werte als die von Ramsay und Young bestimmten.

2. Die Extrapolation der Kurve bis $-41,3^\circ$ stimmt in dem extrapolierten Teile innerhalb der Meßgenauigkeit mit den optisch ermittelten Werten von Cuthbertson überein.

1) W. Nernst, Theoretische Chemie. S. 61.

2) Regnault, a. a. O.

3. Aus der gemessenen Dampfspannungskurve lassen sich die Koordinaten des Tripelpunktes und die Sublimationswärme berechnen; die Resultate stimmen befriedigend mit den experimentellen Werten überein.

4. Es wurde für verschiedene Temperaturen die Dampfspannung des festen Broms berechnet (vgl. § 3, Tab. 2).

5. Der von uns für 0° gemessene Dampfdruck liegt dem von Ramsay und Young bestimmten sehr nahe, so daß die Annahme berechtigt ist, daß die von diesen Forschern für flüssiges Brom ermittelten Werte richtig sind.

La Plata, 25. August 1916, Instituto de Física.

(Eingegangen 23. September 1919.)

3. *Die Dicke der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes, insbesondere von Kohlensäure;*
von G. Bakker.

§ 1.

In meiner Arbeit vom 5. Nov. 1917 fand ich mit Hilfe der klassischen Theorie des stetigen Agens für die Dicke der Kapillarschicht in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf die folgende Formel (wenigstens für niedrige Temperaturen):

$$(1) \quad \zeta = \gamma \frac{H}{a(\varrho_1 - \varrho_2)^2} \cdot {}^1)$$

Hierin ist γ eine Zahl zwischen 15 und 17. H bedeutet die Oberflächenspannung, a ist der Koeffizient in dem Ausdruck der Kohäsion oder des sogenannten Molekulardruckes, ζ ist die Dicke der Kapillarschicht und ϱ_1 , ϱ_2 stellen die Densitäten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes dar. Mit Hilfe dieser Formel findet man für die Dicke ζ der Kapillarschicht in der Nähe des Schmelzpunktes $\zeta = 1,5$ bis 2 Millimikron. Ist \mathfrak{N} die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht, so gehört zu diesem Wert von ζ ein Wert von $\mathfrak{N} = 3$ bis 4.

Die rein thermodynamisch abgeleitete Relation:

$$(2) \quad \varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} = \left(H - T \frac{dH}{dt} \right) S + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2} \right) \frac{r_i}{u} \cdot {}^2),$$

wo ε die Energie der Kapillarschicht, ε_1 und ε_2 die Energien der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, S die Oberfläche und v das spez. Volumen der Kapillarschicht darstellen (alles pro Einheit der Maße), während v_1 und v_2 die spez. Volumina der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, $u = v_2 - v_1$ und r_i die innere Verdampfungswärme bedeuten, gab nun weiter im Anschluß des Wertes $\mathfrak{N} = 3$ bis 4, gefunden für Temperaturen in der Nähe

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 54. S. 254. 1918. Vgl. Ztschr. f. phys. Chemie 86. S. 145. 1913.

2) Ebenda S. 258.

des Schmelzpunktes, daß die Zahl \mathfrak{N} der Molekelschichten in der Kapillarschicht mit zunehmender Temperatur nur sehr langsam wächst. Bei Temperaturen von $0,7 T_k$ bis $0,8 T_k$ wird diese Zahl von der Ordnung 5 bis 6. Nur in der Nähe der kritischen Temperatur berechneten wir für die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht größere Werte; für $T = 0,97 T_k$ bis $T = 0,99 T_k$ haben wir nämlich 12 bis 15 erhalten. *Allein in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur* fanden wir beträchtlich größere Werte. Bei Äther z. B. kann für $T = 0,997 T_k$ die Zahl \mathfrak{N} zwischen 27 und 92 liegen und für Kohlensäure bei $T = 0,999 T_k$ liegt der Wert von \mathfrak{N} zwischen 300 und 1800.

In der besagten Arbeit gab ich eine zweite Methode, die sich auf die folgende Eigenschaft des Druckes in der Längsrichtung der Kapillarschicht gründet.

Wenn für eine *homogene* Phase ε die Energie, η die Entropie, T die absolute Temperatur, v das spez. Volumen und p den Druck darstellen, so nennt man bekanntlich den Ausdruck:

$$\varepsilon - T\eta + pv$$

das thermodynamische Potential dieser Phase. Wir setzen:

$$\varepsilon - T\eta + pv = \mu.$$

In Fig. 1 ist ein Teil der Isotherme dargestellt. Geben die Punkte H und K durch ihre Lage den Zustand (Druck und spez. Volumen) einer flüssigen bzw. einer dampfförmigen Phase für einen Körper bei einer bestimmten Temperatur an und sind diese Phasen miteinander im Gleichgewicht, so ist für diese Phasen der Wert des thermodynamischen Potentials gleich groß. Nennen wir die Werte dieses Potentials in den Punkten H und K bzw. μ_H und μ_K , so ist also: $\mu_H = \mu_K$.

Es gibt nun aber noch einen dritten Punkt F auf dem labilen Teil der Isotherme, wo wieder das thermodynamische Potential denselben Wert hat wie H und K , und wofür man also hat:

$$\text{Fläche } NHGMN = \text{Fläche } LFGML.$$

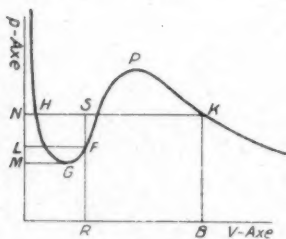


Fig. 1.

Die beiden *homogenen* Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes (Punkte H und K) berühren einander nicht unmittelbar, sind aber getrennt durch eine äußerst dünne Übergangsschicht, die Kapillarschicht. Die Größe des Druckes in dieser Kapillarschicht in einer Richtung *parallel ihrer Oberfläche*, und die wir durch p_T ¹⁾ darstellen wollen, kann nun angegeben werden durch die Ordinate des Punktes F , also durch RF .²⁾ Der Druck in der Kapillarschicht *senkrecht* zu ihrer Oberfläche ist dagegen dem Dampfdruck p_N ³⁾ gleich und wird also angegeben durch die Ordinate von H oder K . Da nun weiter die Oberflächenspannung H als die Abweichung von dem Gesetz von Pascal betrachtet werden kann⁴⁾, so erhält man für H :

$$(3) \quad H = (p_N - p_T)\zeta,$$

wo ζ die Dicke der Kapillarschicht darstellt. Man kann auch wie folgt reden.⁵⁾ Bedeutet p_T den mittleren Druck in der Richtung *parallel der Oberfläche* der Kapillarschicht, und ist ζ ihre Dicke, so ist die Zunahme der freien Energie bei der Vergrößerung der Oberfläche *um eine Einheit* gegeben durch den Ausdruck:

$$-p_T\zeta. \quad 6)$$

Bei der Bildung der Kapillarschicht aus den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) ohne Volumänderung ist aber andererseits eine Quantität freie Energie:

$$-p_N\zeta$$

verloren gegangen. Es findet also im ganzen eine Zunahme der freien Energie statt, die gegeben ist durch den Ausdruck:

$$(p_N - p_T)\zeta.$$

Stellen wir deshalb die Kapillarenergie (numerisch = Oberflächenspannung) durch H dar, so ist also:

$$H = (p_N - p_T)\zeta.$$

1) Da p_T selbstverständlich ein Mittelwert ist, schrieb ich in vorhergehenden Arbeiten \bar{p}_T .

2) G. Bakker, Ztschr. f. physik. Chemie 48. S. 36. 1904 und Ann. d. Phys. 20. S. 52. 1906.

3) G. Bakker, Ann. d. Phys. 20. S. 40. 1906 und Ztschr. f. physik. Chemie 33. S. 483. 1900.

4) Ebenda, S. 41 bzw. S. 483.

5) Statt der Betrachtungen a. a. O.

6) Pro Einheit der Oberfläche ist nämlich ζ numerisch das Volumen.

Die Dicke der Kapillarschicht wird deshalb gegeben durch (Fig. 1):

$$(4) \quad \zeta = \frac{H}{p_N - p_T} = \frac{H}{K_B - F_R} = \frac{H}{F_S}$$

Auf diese Weise kann man mit Hilfe der Zustandsgleichung die Dicke der Kapillarschicht berechnen. Für Kohlensäure findet man mit Hilfe der Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes¹⁾:

$$\begin{array}{cccc} t = & 0 & 10 & 20 & 25 \\ \zeta = & 1,6 \mu\mu & 1,5 \mu\mu & 2,5 \mu\mu & 7,06 \mu\mu. \end{array}$$

Da Kamerlingh Onnes die Gleichung für 25° nicht unmittelbar gibt und die Berechnung der Virialkoeffizienten sehr mühsam ist, habe ich für die Berechnung von ζ bei 25° die Gleichung von Sarrau benutzt. Für die Oberflächenspannung benutzte ich die Daten von Verschaffelt.

Eine dritte Methode war rein thermodynamisch, also ganz ohne Hilfe des klassischen Agens und stützte sich allein auf die thermodynamische Relation (2) oben. Auf diese Weise fand ich wieder, daß die Dicke ζ der Kapillarschicht für Temperaturen unterhalb $\vartheta = 0,9$ (reduzierte Temperatur) von der Ordnung $1,5 \mu\mu$ ist. Allein in der Nähe der kritischen Temperatur wird die Dicke größer. So berechnete ich z. B. für Kohlensäure:

Tabelle 1.

$t =$	- 25°	- 10°	0°	10°	20°	28°	30°	31,12°
$\frac{T}{T_k} =$	0,815	0,864	0,897	0,920	0,963	0,989	0,995	0,999
\mathfrak{R} zwischen	$\begin{cases} 3,2 \\ 3,8 \end{cases}$	$\begin{cases} 3,4 \\ 3,9 \end{cases}$	$\begin{cases} 3,6 \\ 4 \end{cases}$	$\begin{cases} 4,9 \\ 5,3 \end{cases}$	$\begin{cases} 7,07 \\ 7,4 \end{cases}$	$\begin{cases} 13,5 \\ 13,77 \end{cases}$	$\begin{cases} 27 \\ 27,2 \end{cases}$	$\begin{cases} 348 \\ 348 \end{cases}$
ζ zwischen	$\begin{cases} 1,07 \\ 1,97 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,107 \\ 1,91 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,23 \\ 2,03 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,63 \\ 2,64 \end{cases}$	$\begin{cases} 2,39 \\ 3,83 \end{cases}$	$\begin{cases} 4,6 \\ 7,13 \end{cases}$	$\begin{cases} 10,8 \\ 16,52 \end{cases}$	$\begin{cases} 176 \mu\mu \\ 211 \mu\mu \end{cases}$

Indessen ist bei dieser Methode zur Vereinfachung eine Vernachlässigung begangen, die wir unten betrachten wollen; die obigen Zahlen für die Dicke der Kapillarschicht und für die Zahl ihrer Molekelschichten sind dadurch ein wenig zu klein.²⁾ Wir wollen darum trotz der Mühseligkeit der Methode

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 54. S. 293.

2) Wenn wir also in der Tabelle für ζ bei - 25° einen Wert finden zwischen 1,07 und $1,97 \mu\mu$, so müssen wir uns diese beiden Zahlen ein wenig größer denken.

die Berechnung aufs neue durchführen, aber nun ohne Vernachlässigung.

Wie schon oben bemerkt, habe ich die Gleichung (2) rein thermodynamisch abgeleitet. *In dieser Relation wird also keine einzige Annahme über das Wesen der Kapillarschicht gemacht.* Sie hat weiter ebensogut Geltung für eine gekrümmte wie für eine ebene Kapillarschicht. Immer stellen ϵ , S und v die Energie, Oberfläche bzw. das Volumen der Kapillarschicht *pro Einheit der Maße* dar; ϵ_1 und ϵ_2 sind die Energien der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, r_i ist die innere Verdampfungswärme und $u = v_2 - v_1$ ist die Differenz der spez. Volumina von Dampf und Flüssigkeit, während H die Oberflächenspannung darstellt. Hierbei denken wir uns die Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf, oder genauer ausgedrückt: wir denken uns die Flüssigkeit und Dampf getrennt durch die Kapillarschicht. Wir konstruierten nun in der Kapillarschicht eine Fläche konstanter Dichte; eine Fläche also, die durch Punkte geht, wo die mittlere Dichte denselben Wert hat. Weiter wurde diese Fläche so gelegt, daß, wenn die Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) bis zu der besagten Fläche fortgesetzt würden, die Gesamtmaße der Materie sich nicht änderte. Ich habe die hier definierte Fläche Teilfläche genannt. Wir können das zum Ausdruck bringen, indem wir sagen: Die Kapillarschicht hat sich aus den homogenen Phasen von Flüssigkeit und Dampf ohne Änderung der Gesamtmaße und das Gesamtvolumen der Materie gebildet. Ist die Kapillarschicht eben bzw. kugelförmig, so ist die Teilfläche ebenso eben bzw. kugelförmig. Wir wollen uns in dieser Arbeit auf eine *ebene* Kapillarschicht beschränken. Durch zwei Ebenen in der homogenen Phase (Flüssigkeit und Dampf) parallel der Teilfläche haben wir endlich die Kapillarschicht begrenzt.

Die Relation (2) hat nun immer Geltung; wir legen aber selbstverständlich die Grenzflächen derart, daß keine Molekeln, die sich durch ihre Lage von denen der homogenen Phasen unterscheiden, vernachlässigt werden. Wählen wir die Grenzflächen der Kapillarschicht auf gleiche Abstände von der Teilfläche, so wird die mittlere Dichte der Kapillarschicht die halbe Summe der Dichte von Flüssigkeit und Dampf. Ist ρ diese mittlere

Dichte und stellen ϱ_1 und ϱ_2 die Dichten von Flüssigkeit bzw. Dampf dar, so wird also:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2},$$

und für das spez. Volumen erhalten wir:

$$v = \frac{2v_1v_2}{v_1 + v_2}.$$

Wir betrachten also die Sache, als ob die Kapillarschicht geformt wird aus zwei gleich dicken Molekelschichten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, so daß diese Schichten gerade die Kapillarschicht ausfüllen können.¹⁾ Wir nennen die Materie dieser Schichten die Materie, durch welche die Kapillarschicht gebildet ist. Stellt ζ die Dicke der Kapillarschicht dar, so ist selbstverständlich $v = \zeta S$ ²⁾ oder:

$$\zeta = \frac{v}{S} = \frac{2}{(\varrho_1 + \varrho_2)S},$$

und die Relation (2) erhält die Form:

$$(5) \quad \frac{2 \left(H - T \frac{dH}{dt} \right)}{\varrho_1 + \varrho_2} \cdot \frac{1}{\zeta} = \varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} + \frac{1}{2} \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} r_i.$$

In dieser Relation sind H (Oberflächenspannung) ϱ_1 , ϱ_2 und r_i durch das Experiment zu finden. Kennen wir aber die Zustandsgleichung des betrachteten Körpers, so können wir weiter ε_1 und ε_2 berechnen. Wäre z. B. die Zustandsgleichung von der allgemeinen Form:

$$(I) \quad p = Tf(v) - \frac{\psi(t)}{(v + \beta)^2}$$

mit β = Konstante, so wird:

$$(II) \quad \varepsilon_1 = \psi(t) - \frac{A}{v_1 + \beta} \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = \psi(t) - \frac{A}{v_2 + \beta},$$

wobei nun $\psi(t)$ und A Temperaturfunktionen sind. Es bleibt also noch übrig die Bestimmung von ε .

Die Differentiation von (2) gibt:

$$d\varepsilon - Td\eta + p_T dv = H \left\{ dS - \frac{Sdv}{v} - \frac{1}{R} \left(dw - \frac{w dv}{v} \right) \right\}^3$$

1) Diese Auffassung bleibt möglich, selbst wenn die Kapillarschicht aus einer einzelnen Doppelschicht besteht.

2) S = Oberfläche der Kapillarschicht pro Einheit der Maße. Vgl. oben!

3) G. Bakker, Ann. d. Phys. 48. S. 778. 1915.

wo p_T den mittleren Druck in der Kapillarschicht parallel ihrer Oberfläche darstellt, während R der Radius der Kapillarschicht ist.¹⁾ Weiter ist

$$v = \frac{2v_1v_2}{v_2 - v_1} - v \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}.$$

Für die *ebene* Kapillarschicht ist aber $R = \infty$ und $\zeta S = v$; deshalb in diesem Falle:

$$(6) \quad T d\eta = d\varepsilon + p_T dv - Hv \frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{\zeta} \right\} dt.$$

Für den Druck p_T in der Längsrichtung der Kapillarschicht haben wir oben schon bemerkt, daß er durch die Ordinate RF des Punktes F in der Fig. 1 dargestellt werden kann. Wenn die Zustandsgleichung für einen bestimmten Körper theoretisch vollkommen streng abgeleitet wäre, so könnten wir für solch einen Körper die verschiedenen thermodynamischen Größen, wie Energie, Entropie, thermodynamisches Potential usw., berechnen. So finden wir z. B. unter Annahme der Zustandsgleichung (I), wovon die van der Waalssche Gleichung und die von Clausius und Sarrau besondere Fälle sind, für die Energie den Ausdruck (II) oben:

$$\varepsilon = \psi(t) - \frac{A}{v + \beta} \quad \left\{ \begin{array}{l} A = \text{Temperaturfunktion,} \\ \beta = \text{Konstante.} \end{array} \right.$$

Substituieren wir nun in diesem Ausdruck für v einen Wert zwischen den Abszissen von G und P in Fig. 1, so wollen wir, obgleich die Phasen zwischen G und P labil sind, dennoch von ε sprechen als von der Energie dieser Phasen. Jedem Punkt des labilen Teiles der theoretischen Isotherme ist also in diesem Sinne ein Wert von ε , η usw. zugeordnet. Markieren wir insbesondere die Größen für den Punkt F ²⁾ durch den Index 3, so hat man die bekannte Relation:

$$(7) \quad d\mu_3 = -\eta_3 dt + v_3 dp_3,$$

wo μ_3 das thermodynamische Potential für den Punkt F bedeutet.

Ist μ das thermodynamische Potential für die Kapillarschicht, so findet man mit Hilfe von (6):

$$(8) \quad d\mu = -\eta dt + v dp_T + Hv \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\zeta} \right) dt;$$

1) R stellt den Radius der Teilfläche dar und ist in meinen Arbeiten über die kugelschalenförmige Kapillarschicht scharf definiert.

2) Auf jeder Isotherme unterhalb der kritischen Temperatur denken wir uns den Punkt F angegeben. Fig. 1 zeigt also nur eine.

denn:

$$\mu = \varepsilon - T\eta + p_T v.$$

Nun ist $\mu = \mu_3$ ¹⁾; deshalb:

$$(9) \quad (\eta_3 - \eta) dt = v_3 dp_3 - v dp_T - H v \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\zeta} \right) dt.$$

Obgleich für keinen einzigen Körper eine Zustandsgleichung hinreichend genau theoretisch abgeleitet ist, kennen wir jedoch empirische Formeln, welche die Daten des Experiments genügend befriedigen. An erster Stelle nennen wir die Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes.²⁾

Für CO_2 sind selbst für vier Temperaturen in dem Sättigungsgebiet die Koeffizienten dieser Gleichung berechnet. Berechnet man nun die Abszisse des Punktes F , so findet man, daß innerhalb der Fehler des Experiments, der reziproke Wert dieser Abszisse, also „die Dichte des Punktes F “, die halbe Summe der Dichten von Flüssigkeit bzw. Dampf ist.³⁾ In diesem Falle aber ist gleichzeitig: $p_T = p_3$ und $v = v_3$ und die Relation (9) gibt:

$$(10) \quad (\eta_3 - \eta) dt = - H v \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\zeta} \right) dt \text{ oder } \eta_3 - \eta = - H v \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\zeta} \right).$$

Nun war: $\mu = \mu_3$ oder $\varepsilon - T\eta + p_T v = \varepsilon_3 - T\eta_3 + p_3 v$ und weiter ist $p_T v = p_3 v_3$, also:

$$\varepsilon - T\eta = \varepsilon_3 - T\eta_3,$$

und aus (10) erhält man deshalb:

$$\varepsilon = \varepsilon_3 + H T v \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\zeta} \right).$$

Substituieren wir diesen Ausdruck für die Energie der Kapillarschicht in (5), so finden wir für die Dicke ζ der Kapillarschicht die Differentialgleichung:

$$(5a) \quad \left\{ \frac{2 \left(H - T \frac{dH}{dt} \right)}{\varrho_1 + \varrho_2} \cdot \frac{1}{\zeta} = \frac{1}{2} \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} r_i + \varepsilon_3 - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} + H T v \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\zeta} \right) \right\},$$

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 48. S. 780. 1915 und 54. S. 288. 1918.

2) H. Kamerling-Onnes und W. H. Keesom, Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften, Art. V, 10. S. 728 usw.

3) G. Bakker, Ann. d. Phys. 54. S. 287. 1918.

oder da $v = \frac{1}{\varrho} = \frac{2}{\varrho_1 + \varrho_2}$ (vgl. oben!):

$$(11) \left\{ \begin{aligned} \frac{2 \left(H - T \frac{dH}{dt} \right)}{(\varrho_1 + \varrho_2) r_i} \cdot \frac{1}{\zeta} &= \frac{1}{2} \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} - \frac{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon_3}{r_i} \\ &+ \frac{2HT}{(\varrho_1 + \varrho_2) r_i} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\zeta} \right), \end{aligned} \right.$$

oder kürzer:

$$(12) \quad - \frac{2T^2}{\varrho_1 + \varrho_2} \frac{d}{dt} \left\{ \frac{H}{\zeta T} \right\} = \frac{1}{2} \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} r_i + \varepsilon_3 - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}.$$

Stellen wir die Densität der Energie ε/v durch E dar, und markieren wir die flüssige, die dampfförmige Phase und die des Punktes F (Fig. 1) wieder durch die Indizes 1, 2 bzw. 3, so läßt sich (12) schreiben:

$$(12a) \quad T^2 \frac{d}{dt} \left\{ \frac{H}{\zeta T} \right\} = \frac{E_1 + E_2}{2} - E_3.$$

Hierin ist nun, um es noch einmal zu wiederholen, H die Oberflächenspannung, ζ die Dicke der Kapillarschicht, T die absolute Temperatur und sind E_1 , E_2 und E_3 die Energiedensitäten der flüssigen, dampfförmigen Phase, bzw. die der Phase F (Fig. 1).

Wie schon oben bemerkt, habe ich nun in einer vorherigen Arbeit die Dicke ζ der Kapillarschicht berechnet unter Vernachlässigung des letzten Gliedes in (11).¹⁾ Da nun $d\zeta/dt$

positiv ist, und also: $\frac{d}{dt} \frac{1}{\zeta}$ negativ, sind daher die früher berechneten zu klein. Setzen wir:

$$\frac{1}{2} \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} - \frac{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon_3}{r_i} = A \quad \text{und} \quad \frac{2HT}{(\varrho_1 + \varrho_2) r_i} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\zeta} \right) = -B,$$

so müssen wir die früher berechneten Werte durch: $\frac{A}{A-B}$ multiplizieren.

A. a. O. habe ich meine Berechnungen für CO_2 , Äther und Benzol gemacht unter Benutzung von zwei Formeln für

1) Ann. d. Phys. 54. S. 289—293. 1918.

die Energie. Erstens benutzte ich die Gauss- van der Waals-
sche Formel:

$$(I) \quad \varepsilon = -a\rho + f(t)$$

und zweitens die Formel von Mills:

$$(II) \quad \varepsilon = -A\sqrt[3]{\rho} + F(t).$$

In (I) ist a eine Temperaturfunktion, in (II) ist A eine
Konstante; $f(t)$ und $F(t)$ sind Temperaturfunktionen. Auf
diese Weise fand ich für Kohlensäure, wie schon oben in einer
Tabelle für CO_2 angegeben ist:

Tabelle 2.

$t = -25^\circ$	-10°	0°	10°	20°	28°	30°	$31,12^\circ$
$\zeta_I = 1,07$	1,107	1,26 ¹⁾	1,63	2,39	4,6	10,8	176 $\mu\mu$
$\zeta_{II} = 1,97$	1,91	2,48 ¹⁾	2,64	3,83	7,13	16,52	211 $\mu\mu$
Im Mittel also:							
$\zeta = 1,52$	1,51	1,87	2,13	3,11	5,86	13,66	193 $\mu\mu$

Wäre die Zustandsgleichung von der Form:

$$p = Tf(v) - \frac{q(t)}{(v+\beta)^2},$$

wovon die van der Waalssche Gleichung und die von Clausius
und Sarrau besondere Fälle sind, so wird aber (vgl. oben):

$$\varepsilon = \psi(t) - \frac{A}{v+\beta} \quad \{A = \text{Temperaturfunktion}\}$$

und der Ausdruck

$$\frac{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon_3}{r_1} \quad \text{wird: } \frac{1}{2}\beta \frac{q_1 - q_2}{2 + \beta(q_1 + q_2)}, \quad \text{da } q_3 = \frac{q_1 + q_2}{2} \quad . \quad 2)$$

Unter Vernachlässigung des letzten Gliedes von (11) er-
halten wir also:

$$(13) \quad \zeta = \frac{4 \left(H - T \frac{dH}{dt} \right)}{r_1(q_1 - q_2)} \cdot \frac{2 + \beta(q_1 + q_2)}{2}.$$

Entnimmt man nun der Gleichung von Sarrau für CO_2
die Konstante $\beta = 0,357$, so findet man:

$t = -25^\circ$	-10°	0°	10°	20°	25°	28°	30°	$31,12^\circ$
$\zeta = 1,27$	1,30	1,49	1,91	2,79	3,21	5,33	12,53	200,64

1) In meiner vorherigen Arbeit war $\zeta_I = 1,23$ und $\zeta_{II} = 2,03$. Infolge
des verbesserten Wertes für die Oberflächenspannung H fallen sie hier
größer aus.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 54. S. 288. 1918.

Diese Zahlen schließen sich deshalb sehr gut den Werten von ζ_1 und ζ_{11} an, denn sie liegen gerade zwischen ihnen. Wir wollen darum diese Zahlen als erste angenäherte Werte der Dicke der Kapillarschicht betrachten und mit ihnen die Term $-B$ berechnen.

Zwischen -25° und -10° findet man:

$$-\frac{d\frac{1}{\zeta}}{dt} \frac{1}{1,27} - \frac{1}{1,30} = \frac{0,03 \cdot 10^7}{24,76 \cdot 15} = 800 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

und zwischen -10° und 0° :

$$-\frac{d\frac{1}{\zeta}}{dt} \frac{1}{1,3} - \frac{1}{1,49} = 0,00981 \cdot 10^7 = 98100 \text{ (cm}^{-1}\text{)}.$$

Für -10° nehmen wir deshalb:

$$-\frac{d\frac{1}{\zeta}}{dt} = 49450 \text{ (cm}^{-1}\text{)}.$$

Benutzen wir für die Oberflächenspannung (H), die Verdampfungswärme (r) und die Densitäten der Flüssigkeit und des Dampfes wieder ebenso wie in vorhergehenden Arbeiten die Daten nach Verschaffelt, Regnault-Zeuner, Kuenen, Amagat und Mathias, so berechnen wir für B :

$$B = \frac{2 \cdot 6,49 \cdot 268 \cdot 49,45 \cdot 10^3}{0,973 \cdot 228,1 \cdot 10^7} = 0,07606.$$

Für A können wir schreiben:

$$A = \frac{1}{2} \frac{q_1 - q_2}{q_1 + q_2} - \frac{1}{2} \beta \frac{q_1 - q_2}{2 + \beta(q_1 + q_2)} = \frac{q_1 - q_2}{(q_1 + q_2) \{ 2 + \beta(q_1 + q_2) \}}.$$

Mit Hilfe des schon früher berechneten Wertes von $\frac{q_1 - q_2}{q_1 + q_2}$ ¹⁾ finden wir:

$A = 0,362$ und also:

$$\zeta = \frac{A}{A - B} \cdot 1,3 = \frac{0,362}{0,362 - 0,07606} \cdot 1,3 = 1,26 \cdot 1,3 = 1,64.$$

Indessen haben wir bei der Berechnung von $-\frac{d\frac{1}{\zeta}}{dt} \zeta$ zu klein genommen. Der berechnete Wert dieses Differential-

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 54. S. 276. 1918.

quotienten ist deshalb zu groß und ebenso B . Korrigieren wir nun B durch Multiplikation durch $\frac{1,30}{1,64}$, so erhalten wir:

$$\zeta = \frac{0,362}{0,362 - 0,0604} \times 1,3 = 1,2 \cdot 1,30 = 1,56 \mu\mu.$$

Da bei der letzten Berechnung B nun wieder ein wenig zu klein genommen ist, liegt der wirkliche Wert zwischen 1,64 und 1,56. Wir nehmen deshalb als Wert der Dicke der Kapillarschicht von CO_2 : $\zeta = \frac{1,64 + 1,56}{2} = 1,6 \mu\mu$.

Auch für 0, 10, 20, 25, 28 und 30° habe ich die Berechnung durchgeführt. Stellt B den erst berechneten Wert und B' die korrigierten, sind ζ' und ζ'' der erste und zweite berechnete Wert der Dicke der Kapillarschicht und ist $\zeta = \frac{\zeta' + \zeta''}{2}$ = Dicke der Kapillarschicht, so finde ich folgende Tabelle:

t	$-\frac{d}{dt} \frac{1}{\zeta}$	A	B	ζ'	B'	ζ''	$\zeta = \frac{\zeta' + \zeta''}{2}$
- 10°	$494,5 \cdot 10^3$	0,362	0,07606	1,64	0,0604	1,56	1,6
0°	$123,05 \cdot 10^3$	0,343	0,1457	2,59	0,084	1,98	1,78
10°	$144,10^3$	0,3104	0,130	3,28	0,076	2,54	2,91
20°	$108,10^3$	0,256	0,0602	3,63	0,046	3,40	3,51

Die Werte oberhalb 20° für ζ' und ζ'' haben eine zu große Differenz, um die halbe Summe als Wert für die Dicke ζ der Kapillarschicht betrachten zu können, und ich habe sie deshalb nicht in die Tabelle aufgenommen. Es war eine Folge des

großen Wertes von $\frac{A}{\zeta} \frac{1}{dt}$, daß B und B' oberhalb 20° eine zu große Differenz zeigten.

Es gibt aber noch eine andere Weise, um ζ zu berechnen, wenigstens wenn die Formel für die Energie bekannt ist. Benutzen wir für die Energie die Formel:

$$\varepsilon = \psi(t) - \frac{A}{v + \beta}$$

als Folge der Zustandsgleichung von Clausius oder Sarrau, und setzen wir der Kürze halber $\frac{H}{\zeta T} = z$, so wird die Differentialgleichung (12) oben:

$$(14) \quad \frac{dz}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{q_1 - q_2}{2 + \beta(q_1 + q_2)} \cdot \frac{r_1}{T^2}.$$

Berechnet man mit Hilfe der schon früher benutzten Daten mit $\beta = 0,357$ nach Sarrau für Kohlensäure den absoluten Wert des rechten Gliedes, so findet man:

$t = 0^\circ$	10°	20°	30°	$31,12^\circ$
$-\frac{dz}{dt} = 4787,7$	3299,7	1792,7	251,9	7,736

Mit Hilfe der bekannten Interpolationsformel von Lagrange finden wir folgendes Polynom, das diesen Werten genügt:

$$-\frac{dz}{dt} = 4787,1 - 97,752t - 9,2812t^2 + 0,50242t^3 - 0,0084132t^4.$$

Für $t = 31,115$ wird der Ausdruck Null. Die Integration gibt:

$$z = -4787,1t + 48,876t^2 + 3,0937t^3 - 0,125605t^4 + 0,0016826t^5 + \text{Konstante.}$$

Nun ist:

$$z = \frac{H}{\zeta T}$$

und können wir weiter die Oberflächenspannung H auffassen als die totale Abweichung von dem Gesetz von Pascal, d. h.: $H = (p_N - p_T)\zeta$, wenn p_N den Dampfdruck und p_T den Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht darstellt.¹⁾

Wir haben also:

$$z = \frac{p_N - p_T}{T}$$

und

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{dp_N}{dt} - \frac{dp_T}{dt} \right) - \frac{p_N - p_T}{T^2}.$$

Nun wird bei der kritischen Temperatur: $p_N = p_T$ aber auch:

$$\frac{dp_N}{dt} = \frac{dp_T}{dt},$$

deshalb:

$$\frac{dz}{dt} = 0, \text{ für } t = t_c.$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 33. S. 483. Vgl. auch oben! (Formel 3).

2) Ebenda 51. S. 862. 1905; p_T ist a. a. O. durch p'_2 angegeben.

Für diese Temperatur, wobei also $\frac{dz}{dt} = 0$, fanden wir nach obiger Formel für $\frac{dz}{dt} : t = 31,115$. (Nach Amagat $t_s = 31,35$). Hieraus finden wir für die Konstante der Formel für z : Konstante = 77172. Also:

$$(15) \left\{ \begin{aligned} z = \frac{H}{\zeta T} &= 77172 - 4787,1 t + 48,876 t^2 + 3,0937 t^3 \\ &\quad - 0,125685 t^4 + 0,0016826 t^5. \end{aligned} \right.$$

Für $t = 0$ wird deshalb:

$$\frac{H}{\zeta T} = 77172.$$

Mit $H = 4,5^1$ (dyne, cm) erhalten wir also:

$$\zeta = \frac{4,5}{77172 \cdot 273} = 2,1 \cdot 10^{-7} = 21 \mu\mu.$$

Für $t = 10$ wird: $\frac{H}{\zeta} = 36193,7 \cdot 283 = 1,0243 \cdot 10^7$ oder $\zeta = \frac{1,712}{1,0234} \cdot 10^{-7} = 1,67 \mu\mu$. Auf derselben Weise habe ich ζ für $t = 20^\circ$ und 30° berechnet und finde ich resümierend:

$t = 0^\circ$	10°	20°	30°
$\zeta = 2,1$	1,67	3,55	26,1 $\mu\mu$.

Da die Formel (15) durch Integration einer empirischen Relation entstanden ist, können wir nicht erwarten, daß die Werte für ζ völlig genau sind. Der Größenordnung nach schließen sich aber die Werte von ζ gut an die Werte mit Hilfe der vorletzten Methode gefundenen, nämlich:

$t = -10^\circ$	0°	10°	20°
$\zeta = 1,6$	1,78	2,91	3,51 $\mu\mu$.

Um auch für tiefere Temperaturen den Wert von ζ zu finden, habe ich den Wert von $-\frac{dz}{dt}$ auch für -30° und -10° berechnet. Für $t = -30^\circ$ findet man:

$$-\frac{dz}{dt} = \frac{q_1 + q_2}{2 + \beta(q_1 + q_2)} \cdot \frac{r_i}{2 T^2} = \frac{2,0744}{2,39727} \cdot \frac{59,98 \cdot 4,2 \cdot 10^7}{4 \cdot 243^2} = 9229,1.$$

1) $H = 4,5$ ist genauer als der früher durch mich benutzte Wert: $H = 4,41$.

Für $t = -10^\circ$ findet man: $-\frac{d\lambda}{dt} = 6417,94$. Für $0, 10, 20$ und 30° ist der Differentialquotient schon oben berechnet. Statt 251,9 bei 30° muß es aber heißen: 254,9. Ich fand es aber nicht nötig, die obige Rechnung zu wiederholen, da $1,5\%$ in dem Wert für $-\frac{d\lambda}{dt}$ bei 30° keine nennenswerte Änderung in dem Wert von ζ veranlaßt.¹⁾ Wir erhalten also:

$t = -30^\circ$	10°	10°	20°	30°
$-\frac{d\lambda}{dt} = 9229,1$	6417,94	3299,7	1792,7	254,9

Die Interpolationsformel von Lagrange gibt:

$$-\frac{d\lambda}{dt} = 4843,97 - 156,678t + 0,1793t^2 + 0,00782t^3 - 0,00033t^4.$$

Integration gibt:

$$\frac{H}{\zeta T} = -4843,97t + 78,339t^2 - 0,0598t^3 - 0,001955t^4 + 0,000065t^5 + \text{Konstante}.$$

Nehmen wir als kritische Temperatur $t_x = 31,35$ (Amagat), so wird die Konstante: 76626,75, und wir erhalten:

$$\frac{H}{\zeta T} = 76626,75 - 4843,97t + 78,339t^2 - 0,0598t^3 - 0,001955t^4 + 0,000065t^5. \quad 2)$$

Hieraus finden wir für die Dicke ζ der Kapillarschicht von Kohlensäure die folgende Berechnung:

$t = -30^\circ$	-10°	0°	10°	20°
$\frac{H}{\zeta T} = 290902,5$	182934,1	76626,75	35935,1	10500
$\zeta = 1,46$	1,85	2,15	2,66	3,97

Die Berechnung von ζ bei 30° gibt:

$$\frac{H}{\zeta T} = 76626,7 - 145319,1 + 70505,1 - 1614,6 - 1583,55/ + 1579,5 = 194,1.$$

Die Zahl 194,1 kommt also gegenüber den Gliedern 76626,7, 145319,1 und 70505,1 nicht in Betracht und die Berechnung wird unzuverlässig.

1) Überdies sind die experimentellen Daten über die Verdampfungswärme nur bis auf einzelne Prozente genau bekannt.

2) Oben fanden wir für die Konstante in Formel (15): 77172. Die Differenz ist deshalb noch kein Prozent.

Geben wir nun die gefundenen Werte für die Dicke (ζ) der Kapillarschicht durch die Indizes I, II, III bzw. IV an, derart, daß ζ_I der Wert ist nach Formel (13), korrigiert mit

Hilfe der Werte für $\frac{d\zeta}{dt}$, ζ_{II} der Wert erhalten durch Integration von (14) zwischen 0° und 30° , ζ_{III} der Wert erhalten durch dieselbe Integration zwischen -30° und $+30^\circ$, während ζ_{IV} den Wert darstellt nach Formel: $\zeta = \frac{H}{p_N - p_T}$, so haben wir resümierend¹⁾:

Tabelle 3.

t	$=$	-30°	-10°	0°	10°	20°	25°	30°
ζ_I	$=$		1,6	1,78	2,91	3,51 $\mu\mu$		
ζ_{II}	$=$			2,1	1,67	3,55		26,1 $\mu\mu$
ζ_{III}	$=$	1,46	1,85	2,15	2,66	3,27 $\mu\mu$		
ζ_{IV}	$=$			1,6	{ 1,5 K. Onnes 1,6 Sarrau		2,5	7,06 $\mu\mu$

Die Differenzen, die wir hier zwischen den Werten von ζ bei derselben Temperatur finden, beweisen nichts gegen die Richtigkeit meiner Theorie, sind aber eine Folge der Verschiedenheit der gefolgten Methoden und benutzten Formeln.

Daß die Berechnung mit Hilfe der Integration von (14) auf dasselbe hinausläuft als die Benutzung der Formel: $\zeta = \frac{H}{p_N - p_T}$, sehen wir sofort. Markieren wir wieder die Größen der flüssigen, dampfförmigen Phasen und die der Phase F (Fig. 1) mit den Indizes 1, 2 bzw. 3, so hat man:

$$-\eta_3 dt + v_3 dp_3 = d\mu_3, \quad -\eta_1 dt + v_1 dp_N = d\mu_1 \quad \text{und:} \\ -\eta_2 dt + v_2 dp_N = d\mu_2,$$

wo nun p_N den Dampfdruck darstellt; p_N ist deshalb der Druck in der Kapillarschicht, in einer Richtung senkrecht zu ihrer Oberfläche.

Also:

$$\eta_3 - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2} = v_3 \frac{dp_3}{dt} - \frac{r_1 + r_2}{2} \frac{dp_N}{dt}.$$

1) Hierbei ist p_T die Ordinate RF des Punktes F in der Fig. 1, und ist bei der Berechnung von RF die Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes benutzt. Für 10° ist auch Sarraus Gleichung benutzt.

Weiter ist:

$$\varepsilon_3 - T \eta_3 + p_3 v_3 = \mu_3 = \varepsilon_1 - T \eta_1 + p_1 v_1 = \mu_1 = \varepsilon_2 - T \eta_2 + p_2 v_2 = \mu_2$$

und deshalb:

$$\varepsilon_3 - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - v_3 \left(T \frac{d p_3}{d t} - p_3 \right) + \frac{v_1 + v_2}{2} \left(T \frac{d p_N}{d t} - p_N \right) = 0$$

oder:

$$(16) \quad \left(T \frac{d p_3}{d t} - p_3 \right) v_3 = \frac{1}{2} \frac{v_1 + v_2}{v_3 - v_1} r_i + \varepsilon_3 - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}.$$

Wir können diese Gleichung auch in der folgenden Form schreiben:

$$(16a) \quad \left(T \frac{d p_3}{d t} - p_3 \right) = \varepsilon_3 - \frac{v_1 \varepsilon_2 - v_2 \varepsilon_1}{v_2 - v_1}. \quad 1)$$

Nun fanden wir, wenigstens für Kohlensäure, für die Dichte in dem Punkt *F*: $\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$, und das ist in unserer Theorie der Kapillarschicht auch der Wert ihrer mittleren Dichte; also $v_3 = v = \frac{2 v_1 v_2}{v_1 + v_2}$. Die Relation (16) können wir also schreiben:

$$\frac{2 v_1 v_2}{v_1 + v_2} \left(T \frac{d p_3}{d t} - p_3 \right) = \frac{1}{2} \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1} r_i + \varepsilon_3 - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}.$$

Schreiben wir die Clapeyron-Clausiusche Formel in der Gestalt:

$$\frac{2 v_1 v_2}{v_1 + v_2} \left(T \frac{d p_N}{d t} - p_N \right) = \frac{2 v_1 v_2}{v_1 + v_2} \cdot \frac{r_i}{v_2 - v_1},$$

und ziehen wir die letzten Gleichungen voneinander ab, so finden wir:

$$(17) \quad - \frac{2 T^2}{\varrho_1 + \varrho_2} \frac{d \frac{p_N - p_3}{T}}{d t} = \frac{1}{2} \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} r_i + \varepsilon_3 - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}.$$

Setzen wir deshalb $p_3 = p_T$ 2) und bedenken wir, daß:

$$\zeta = \frac{H}{p_N - p_T} \quad \text{oder} \quad p_N - p_T = \frac{H}{\zeta},$$

so finden wir in (17) wieder Gleichung (14) zurück.

Nehmen wir für die Temperaturen, wo verschiedene Werte von ζ berechnet sind, ihre Mittelwerte, so erhalten wir nach

1) Diese Relation ist das Gegenstück von der Gleichung Clapeyron-Clausius, denn sie leistet für den Punkt *F* in der Fig. 1 dasselbe wie die Clapeyron-Clausiusche Gleichung für die Punkte *H* und *K*.

2) Zeitschr. f. phys. Chemie 48. S. 36. 194. Vgl. oben!

obiger Tabelle für die Dicke der Kapillarschicht von Kohlensäure:

$t =$	-30°	-10°	0°	10°	20°	25°	30°	
$\zeta =$	1,46	1,72	1,91	2,21	3,51	7,06	26,1 $\mu\mu$	

während wir in einer vorhergehenden Arbeit (vgl. oben) fanden:

$t =$	-25°	-10°	0°	10°	20°	28°	30°	31,12	
ζ zwischen	1,07	1,12	1,26	1,63	2,39	4,6	10,8	176 $\mu\mu$	(a)
	1,97	1,91	2,48	2,64	3,83	7,13	16,52	211 $\mu\mu$	(b)
Mittelwerte:	1,52	1,51	1,87	2,13	3,11	5,86	13,66	193 $\mu\mu$	

Wie schon oben bemerkt, sind alle diese Zahlen sub (a) und sub (b) zu klein zufolge der Vernachlässigung der Änderung von ζ mit der Temperatur; in der Nähe der kritischen Temperatur muß dieser Einfluß am größten werden, und das ist gerade, was wir sehen.

§ 2.

Ich möchte hier nun eine dritte Methode angeben und verwerten, die zwar nicht so genau ist als die, welche in § 1 durch mich auf Kohlensäure angewendet wurde, welche aber den Gegenstand *von einer ganz anderen Seite beleuchtet* und wenigstens der Größenordnung nach die Dicke der Kapillarschicht richtig angibt.

Wenn nämlich Θ in einem Punkte der Kapillarschicht den kinetischen Druck¹⁾ darstellt und S_N und S_T sind die Kohäsionen in einer Richtung senkrecht bzw. parallel zu der Oberfläche der Kapillarschicht, so ist, da θ unabhängig von der Richtung ist:

$$p_N - p_T = \Theta - S_N - (\theta - S_T) = S_T - S_N.$$

Wenn wir also der Kürze halber die Mittelwerte von S_T und S_N ohne Striche schreiben, so ist deshalb nach (3) § 1:

$$(18) \quad \zeta = \frac{H}{p_N - p_T} = \frac{H}{S_T - S_N}.$$

Nehmen wir vorläufig an, daß die Kohäsionen in der Flüssigkeit bzw. in dem Dampf durch die Laplaceschen Formeln $a\rho_1^2$ und $a\rho_2^2$ gegeben werden, so würde in dem Falle, daß der Übergang zwischen Flüssigkeit und Dampf völlig diskontinuierlich wäre, die Kohäsion S_N durch den Ausdruck

1) Druck = kinetischer Druck - Kohäsion.

$a \varrho_1 \varrho_2$ dargestellt werden.¹⁾ Auf diese Weise würden wir für die Oberflächenspannung nach (18) erhalten:

$$H = \zeta(S_T - S_N) = \zeta \left\{ a \varrho_1 \varrho_2 - \frac{a(\varrho_1^2 + \varrho_2^2)}{2} \right\} = \frac{1}{2} a \zeta (\varrho_1 - \varrho_2)^2.$$

Ist der Übergang aber *nicht* völlig diskontinuierlich, so gibt eine analoge Betrachtung wie a. a. O., jedesmal auf zwei aufeinanderfolgende Molekularschichten angewandt, als Ausdruck für die Oberflächenspannung H statt ein *einziges* Glied, eine *Summe* von Gliedern wie $\frac{1}{2} a \zeta (\varrho_1 - \varrho_2)^2$. Wir wollen nun annehmen, daß die mittlere Dichte in einer Molekelschicht die halbe Summe ist der mittleren Dichten in den anliegenden Schichten, so daß die Differenz der Dichten von zwei aufeinanderfolgenden Schichten gegeben ist durch:

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\mathfrak{N}},$$

wo \mathfrak{N} die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht darstellt.

Für die Oberflächenspannung erhält man also:

$$H = \sum \frac{1}{2} a \zeta_p \left\{ \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\mathfrak{N}} \right\}^2$$

oder, da $\sum \zeta_p = \zeta = \text{totale Dicke der Kapillarschicht}$:

$$(19) \quad H = \frac{1}{2} a \zeta \left\{ \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\mathfrak{N}} \right\}^2.$$

Ist N die Zahl der Molekeln in einem g -Molekel (Avogadro'sche Konstante) und M das Molekulargewicht, so ist der mittlere Abstand zwischen zwei Molekeln der Flüssigkeit bzw. des Dampfes:

$$\sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_1}} \quad \text{und} \quad \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_2}}.$$

Wenn also die Flüssigkeit und der Dampf, bzw. n_1 und n_2 Molekelschichten zur Bildung der Kapillarschicht „beigetragen“ haben²⁾, so wird die Dicke der Kapillarschicht gegeben durch den Ausdruck:

$$n_1 \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_1}} + n_2 \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_2}}.$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chemie 93. S. 167. 1918.

2) Vgl. oben! (§ 1).

Da wir, wie gewöhnlich, die Grenzflächen der Kapillarschicht auf gleiche Abstände der Teilfläche legen wollen, ist:

$$n_1 \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_1}} = n_2 \sqrt[3]{\frac{M}{N \varrho_2}}$$

Stellen wir die Gesamtzahl $n_1 + n_2$ der Molekelschichten, welche die Kapillarschicht bilden sollen, durch n dar, so erhalten wir (Kraft der Lage der Teilfläche) also für ihre Dicke ζ :

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} \zeta &= \frac{2n_1}{\sqrt[3]{\varrho_1}} \sqrt[3]{\frac{M}{N}} = \frac{2n_2}{\sqrt[3]{\varrho_2}} \sqrt[3]{\frac{M}{N}} = \frac{2(n_1 + n_2)}{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}} \sqrt[3]{\frac{M}{N}} \\ &= \frac{2n}{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}} \sqrt[3]{\frac{M}{N}} \end{aligned} \right.$$

Die Zahlen \mathfrak{N} und n sind selbstverständlich von derselben Größenordnung. (Wie immer denken wir uns, daß die Teilfläche so gelegt wird, daß, wenn die Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) bis zu der besagten Fläche fortgesetzt würden, die Gesamtmaße und das Gesamtvolumen der Materie sich nicht änderte. Wir haben das oben in § 1 zum Ausdruck gebracht, indem wir sagten: Die Kapillarschicht hat sich aus den homogenen Phasen von Flüssigkeit und Dampf ohne Änderung der Gesamtmaße und des Gesamtvolumens der Materie gebildet.

Bei der Bildung der Kapillarschicht schicken sich die n -Molekelschichten zu \mathfrak{N} neue Schichten. Wir setzen:

$$(21) \quad \mathfrak{N} = q n$$

und wollen zeigen, daß für Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes q für Kohlensäure zwischen 1 und 1,5 liegt; bei höheren Temperaturen kommt q immer höher an 1. Denken wir uns nämlich erstens eine *homogene* Phase, welche dieselbe Dichte hat als die mittlere Dichte $\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$ der Kapillarschicht. Der mittlere Abstand zwischen zwei Molekeln ist in diesem Falle gegeben durch:

$$\sqrt[3]{\frac{M}{N \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}}$$

Wir würden also als Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht erhalten:

$$n' = \frac{\xi}{\sqrt{\frac{M}{N \frac{q_1 + q_2}{2}}}}$$

Im Zusammenhang mit (20) erhalten wir also:

$$n' = \frac{\sqrt[3]{\frac{q_1 + q_2}{2}}}{\sqrt[3]{\frac{q_1}{2} + \sqrt[3]{\frac{q_2}{2}}}} n.$$

Wir setzen: $n' = q' n$.

In einer vorhergehenden Arbeit habe ich schon die Zahl q' nicht allein für Kohlensäure, sondern auch für Benzol und Äther berechnet und benutzt. Ich fand¹⁾:

Tabelle 4.

Benzol.								
$t = 5,4^\circ$	20°	50	80	100	150	200	250	275
$q' = 1,59$	1,48	1,43	1,38	1,35	1,26	1,17	1,09	1,04

Äther.								
$t = 0^\circ$	20°	50	80	120	150	170	190	193
$q' = 1,440$	1,398	1,33	1,27	1,18	1,12	1,07	1,02	1,01

Kohlensäure.								
$t = -25^\circ$	-10°	0	10	20	28	30	31,12	
$q' = 1,2$	1,14	1,11	1,09	1,05	1,02	1,009	1,001	

oder resümierend, wenn wir q' in ihrer Abhängigkeit zu der reduzierten Temperatur ϑ angeben:

C_6H_6	C_6H_6	Äther	Äther	C_6H_6	C_6H_6	Äther	C_6H_6	
$\vartheta = 0,493$	0,575	0,584	0,627	0,629	0,664	0,691	0,753	
$q' = 1,59$	1,43	1,44	1,398	1,38	1,35	1,33	1,26	
Äther	CO_2	Äther	C_6H_6	CO_2	CO_2	Äther	CO_2	
$\vartheta = 0,755$	0,815	0,841	0,842	0,864	0,897	0,905	0,929	
$q' = 1,27$	1,2	1,18	1,17	1,14	1,11	1,12	1,09	
C_6H_6	Äther	CO_2	C_6H_6	CO_2	Äther	CO_2	Äther	CO_2
$\vartheta = 0,931$	0,948	0,963	0,976	0,989	0,990	0,995	0,997	0,999
$q' = 1,09$	1,07	1,05	1,01	1,02	1,02	1,009	1,01	1,001

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 91. S. 582—585. 1916.

Da nun der wirkliche Wert \mathfrak{N} der Molekelschichten der Kapillarschicht zwischen n und n' liegt, nehmen wir $q = \frac{1+q'}{2}$ und finden:

	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	Äther	Äther	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	Äther	C ₆ H ₆	
$\vartheta =$	0,493	0,575	0,584	0,627	0,629	0,664	0,691	0,753	
$q =$	1,3	1,21	1,22	1,2	1,19	1,17	1,16	1,13	
	Äther	CO ₂	Äther	C ₆ H ₆	CO ₂	CO ₂	Äther	CO ₂	
$\vartheta =$	0,755	0,815	0,841	0,842	0,864	0,897	0,905	0,929	
$q =$	1,13	1,1	1,09	1,08	1,07	1,05	1,06	1,04	
	C ₆ H ₆	Äther	CO ₂	C ₆ H ₆	CO ₂	Äther	CO ₂	Äther	CO ₂
$\vartheta =$	0,931	0,948	0,963	0,976	0,989	0,990	0,995	0,997	0,999
$q =$	1,04	1,03	1,02	1,01	1,01	1,01	1,004	1,005	1,005

Da nun $\vartheta = 0,493$ für Benzol den Schmelzpunkt ($5,4^\circ$) angibt, sehen wir also, daß der Koeffizient q in (21) vom Schmelzpunkt bis zu der kritischen Temperatur von 1,3 bis 1 abnimmt.

Elimination von ζ und n zwischen (19), (20) und (21) gibt für \mathfrak{N} :

$$(22) \quad \mathfrak{N} = \frac{a(\varrho_1 - \varrho_2)^3}{q \left(\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2} \right) H} \sqrt[3]{\frac{M}{N}}$$

Indessen haben wir bei dieser Betrachtung als Formel für den Molekulardruck den Laplaceschen Ausdruck: $a\varrho^3$ gewählt. Wollen wir aber unsere Ergebnisse vergleichen mit denen in § 1 oben, so müssen wir in Formel (22) $\varrho_1 - \varrho_2$ ersetzen durch $\frac{1}{v_1 + \beta} - \frac{1}{v_2 + \beta}$, da wir oben für die *homogene* Phase von CO_2 die Zustandsgleichung:

$$p = T f(v) - \frac{a}{(v + \beta)^2}$$

benutzt haben. Da aus der letzten Gleichung für die innere Verdampfungswärme r_i folgt:

$$r_i = \left(a - T \frac{da}{dt} \right) \left(\frac{1}{v_1 + \beta} - \frac{1}{v_2 + \beta} \right),$$

so erhalten wir für \mathfrak{N} :

$$(23) \quad \mathfrak{N} = \frac{1}{q \left(\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2} \right) H} \sqrt[3]{\frac{M}{N}} \cdot \frac{r_i(\varrho_1 - \varrho_2)}{\left(1 - \frac{T}{a} \frac{da}{dt} \right) (1 + \beta \varrho_1)(1 + \beta \varrho_2) H}$$

Nach Sarrau ist für Kohlensäure

$$\beta = 0,357 \text{ und } a = 4317,7 \cdot 10^6 \cdot 1,00285^{\frac{1}{T}}$$

Mit Hilfe dieser Werte berechnen wir¹⁾:

Kohlensäure.

	$t = -25^\circ$	-10°	0	10	20	28	30
$1 - \frac{T}{a} \frac{d\alpha}{dt} =$	1,71	1,749	1,778	1,806	1,835	1,858	1,863
$(1 + \beta_{q_1})(1 + \beta_{q_2}) =$	1,382	1,385	1,372	1,367	1,360	1,357	1,361

Weiter wird:

$$\sqrt[3]{\frac{M}{N}} = 10^{-7} \sqrt[3]{\frac{44}{620}} = 0,414 \cdot 10^{-7}$$

und deshalb nach (20):

$$\zeta = \frac{0,828 \cdot 10^{-7} n}{\sqrt[3]{v_1} + \sqrt[3]{v_2}}$$

Benutzen wir für r_i die Werte nach Regnault-Zeuner (bei 30° nach Mollier), während die Werte für die Oberflächenspannung nach den Angaben von Verschaffelt berechnet sind, so finden wir nach (23), (21) und (20):

I	$t = -25^\circ$	-10°	0	10	20	28	30
	$\mathfrak{R} =$	3	3,6	4,2	5,1	7	11,4
	$n =$	2,7	3,4	4	4,9	6,9	11,3
	$\zeta =$	1,6	2	2,3	2,8	3,2	6,1

Unter Vernachlässigung der Änderung der Dicke ζ der Kapillarschicht mit der Temperatur, d. h. wenn wir die Term

$$H v T \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\zeta} \right)$$

in (5a)²⁾ weglassen, wodurch die Werte von ζ zu klein ausfallen, fanden wir nach (13), § 1:

II	$t = -25^\circ$	-10°	0	10	20	28	30
	$\zeta =$	1,27	1,3	1,49	1,91	2,79	5,33

Wenn wir Reihe I mit Reihe II vergleichen, sehen wir, daß auch wirklich die Zahlen sub I größer sind, wie die Zahlen sub II.

Tabelle 3, § 1, gibt eine Zusammenfassung der Werte für die Dicke der Kapillarschicht, nach verschiedenen Methoden gefunden. Bei der Berechnung von ζ_I , ζ_{II} und ζ_{III} ist zur Bestimmung

1) Die Werte von q_1 und q_2 sind nach Amagat.

2) Diese Relation befindet sich zwischen (10) und (11).

der Energie die Gleichung von Sarrau benutzt, ebenso wie hier. Allein bei 30° haben wir dort einen anderen Wert für r_i adoptiert. (Nach Mathias statt nach Mollier.) Die Mittelwerte von ζ_i , ζ_{II} und ζ_{III} von Tabelle 3, § 1, sind deshalb bis 20° vergleichbar mit denen, berechnet in diesem Paragraph nach I. Wir erhalten als Mittelwerte von ζ_i , ζ_{II} und ζ_{III} :

III	$t = -30^\circ$	-10°	0	10	20
	$\zeta = 1,46$	1,7	2	2,6	3,6

Wie wir sehen, sind die Werte von ζ nach II und III genügend im Einklang miteinander, wenigstens wenn wir den großen Unterschied in den gefolgten Methoden beachten. Weiter bemerken wir, daß in der hier befolgten Methode die Dicke ζ der Kapillarschicht berechnet ist durch Formeln, wo die innere Verdampfungswärme r_i in dem Zähler steht, während die Oberflächenspannung H sich in dem Nenner befindet, im Gegensatz zu den Formeln, benutzt in § 1, wo gerade die innere Verdampfungswärme (r_i) in dem Nenner, bzw. die Oberflächenenergie $\left(H - T \frac{dH}{dt}\right)$ in dem Zähler steht.

Außerhalb Kohlensäure gibt es leider wenige Körper, wofür die Daten, nötig für die obigen Berechnungen, über ein genügend ausgedehntes Temperaturgebiet gegeben sind. Wir müssen uns auf Benzol und Äther beschränken. Für den ersten Körper kennen wir die Oberflächenspannung (H) und die Densitäten ρ_1 und ρ_2 vom Schmelzpunkt bis 280° , also bis einzelne Grade unterhalb der kritischen Temperaturen ($288,5^\circ$ nach Young), während die innere Verdampfungswärme über demselben Temperaturgebiet durch mich berechnet ist.¹⁾ Eine genügend exakte Zustandsgleichung gibt es aber für diesen Körper nicht; ebensowenig für Äther, wofür wir die übrigen nötigen Daten zwischen 0° und 193° (krit. Temp. nach Amagat: $194,4^\circ$) kennen. Aus Mangel an einer besseren Zustandsgleichung wollen wir für Benzol und Äther die van der Waalsche Zustandsgleichung benutzen. Weiter können wir dann nach unserer Theorie die Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht und ihre Dicke ζ berechnen.

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie 90. S. 99—104. 1905. und Ann. d. Phys. 54. S. 275. 1918.

Benzol.¹⁾

Für Benzol ist bei $5,4^\circ$ (Schmelzpunkt) die innere Verdampfungswärme $r_i = 346,6 \cdot 10^7$ erg., $\varrho_1 = 0,894$, $\sqrt[3]{\varrho_1} = 0,9633$, während ϱ_2 gegen ϱ_1 vernachlässigt werden kann. Weiter ist M (Molekulargewicht) = 78 und für N (Avogadro'sche Konstante oder Zahl der Molekeln in einem g-Molekel) nehmen wir: $6,2 \cdot 10^{23}$. Das gibt $\sqrt[3]{\frac{M}{N}} = 0,50107 \cdot 10^{-7}$. Bei Benutzung der Formel von Clausius für a wird $1 - \frac{T}{a} \frac{da}{dt} = 2$ und deshalb hat man für die Zahl \mathfrak{N} der Molekelschichten nach Formel (23) ($\beta = 0$):

$$\mathfrak{N} = \frac{1}{q (\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2})} \sqrt[3]{\frac{M}{N}} \cdot \frac{r_i (\varrho_1 - \varrho_2)}{\left(1 - \frac{T}{a} \frac{da}{dt}\right) H}$$

$$= \frac{1}{1,29} \cdot 0,50107 \frac{346,6 \cdot 0,894^{2/3}}{2 \cdot 31,31} = 2 \cdot 2)$$

Nach der van der Waalschen Formel von a (in seiner Zustandsgleichung) wird $1 - \frac{T}{a} \frac{da}{dt} = \frac{T + T_\infty}{T_\infty} = 1,49$ und das würde geben $\mathfrak{N} = 2,7$. Im Mittel wird also: $\mathfrak{N} = 2,4$ bei $t = 5,4$ (Schmelzpunkt.)

Nach Ramsay und Shields ist die Oberflächenspannung H gegeben durch:

$$H = 2,1043 (t_\infty - t - 6,5) \varrho_1^{2/3} M^{-1/2}.$$

Bei 50° können wir ϱ_2 gegen ϱ_1 vernachlässigen und erhalten mit $q = 1,21$ (Tabelle IV)³⁾:

$$\mathfrak{N} = \frac{1}{1,21 \sqrt[3]{\varrho_1}} \sqrt[3]{\frac{M}{N}} \frac{r_i \varrho_1}{2} \frac{\sqrt[3]{M^2}}{2,1043 (t_\infty - t - 6,5) \varrho_1^{2/3}}$$

$$= \frac{1}{1,21} \cdot 0,5017 \frac{391,39 \cdot 78^{2/3}}{2 \cdot 2,1043 \cdot 282} = 3.$$

1) Wir benutzen im folgenden die Daten derselben Forscher wie in den vorhergehenden Arbeiten.

2) $q = \frac{1 + q'}{2}$ und nach Tabelle IV ist $q' = 1,59$.

3) $t = 50^\circ = \theta = 0,575$.

Mit der van der Waalsschen Formel für a wird

$$1 - \frac{T da}{a dt} = 1,57 \text{ und hieraus } \mathfrak{N} = 3 \cdot \frac{2}{1,57} = 3,8.$$

Im Mittel ist also $\mathfrak{N} = 3,4$.

Auch für 80, 100, 150, 200, 250, 275 und 280° habe ich die Berechnung durchgeführt und im Mittel (halbe Summe der beiden Werte) gefunden (resümierend):

$t = 5,4^\circ$	50	80	100	150	200	250	275	280 ¹⁾
$\mathfrak{N} = 2,4$	3	3,2	3,4	3,5	4	6,4	10,8	16

Indessen haben wir bei der Ableitung von Formel (19) als Ausdruck für die Differenz der Dichten von zwei aufeinanderfolgenden Schichten den Ausdruck $\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\mathfrak{N}}$ benutzt, während man doch oberflächlich meinen könnte, daß es heißen muß: $\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\mathfrak{N} - 1}$. Da \mathfrak{N} die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht darstellt, so gibt es allerdings $\mathfrak{N} - 1$ Abstände zwischen den äußersten Schichten; es ist aber nicht rational, als Dicke der Kapillarschicht einfach den Abstand zwischen den äußersten Molekelschichten zu nehmen, denn exakter ist es bei diesem Abstand noch hinzuzufügen einen halben Molekelabstand, sowohl der flüssigen als der dampfförmigen Phase. Der richtige Ausdruck für die Differenz der Dichten von zwei aufeinanderfolgenden Schichten ist deshalb: $\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\mathfrak{N}}$.

In einer Arbeit von 1915²⁾ fand ich schon für die Zahl der Molekelschichten, die „die Kapillarschicht geformt haben“:

$t = 20^\circ$	50	80	100	150	200	250	275
$n = 3,7$	3—4	3—5	3,5—5	3,5—5	4—6	6—8	9—12

Äther.

Ganz auf dieselbe Weise wie oben habe ich die Berechnung zwischen 0 und 193° (krit. Temp. 194,5°) für Äther durchgeführt und berechnet:

$t = 0^\circ$	20	50	80	120	170	190	193
$\mathfrak{N} = 2,3$	3,3	3,3	4,2	5	7,8	16,5	21,5

1) Für $t = 280^\circ$ ist q' in Tabelle IV nicht berechnet. Wir finden $q' = 1,014$ und deshalb $q = 1,007$.

2) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chemie 90. 105. 1915; vgl. Ann. d. Phys. 54. S. 277. 1918.

Mit Hilfe der Theorie des klassischen Agens fand ich früher¹⁾:

$n = 3,7 \quad 4,7 \quad 3-5 \quad 4-6 \quad 6,5 \quad 10,6 \quad 10-16 \quad 27$

Zusammenfassung.

In § 1 ist auf zwei Weisen die folgende thermodynamische Gleichung abgeleitet:

$$T^2 \frac{d \left\{ \frac{H}{\zeta T} \right\}}{dt} = \frac{E_1 - E_2}{2} - E_3.$$

Hierin ist H die Oberflächenspannung, ζ die Dicke der Kapillarschicht, T die absolute Temperatur und sind E_1 , E_2 und E_3 die Energiedensitäten der flüssigen, dampfförmigen Phase bzw. die der Phase F (Fig. 1).²⁾

In F hat das thermodynamische Potential denselben Wert wie für die homogene Phase der Flüssigkeit und des Dampfes.

Durch Entwicklung von (I) entsteht links ein Glied, das den Differentialquotient $\frac{d\zeta}{dt}$ enthält. Vernachlässigt man dieses Glied, so erhält man eine vereinfachte Relation, welche die Dicke ζ der Kapillarschicht ein wenig zu klein angibt. Die Größenordnung ist aber richtig. Diese Berechnung habe ich in einer vorhergehenden Arbeit für Kohlensäure, Äther und Benzol durchgeführt.

Für die Energie ε der homogenen Phase benutzte ich erstens die Gauss-van der Waalssche Formel:

$$(II) \quad \varepsilon = -a\rho + f(t)$$

und zweitens die Formel von Mills:

$$(III) \quad \varepsilon = -A\sqrt{\rho} + F(t).$$

In (II) ist a eine Temperaturfunktion und in (III) ist A eine Konstante; $f(t)$ und $F(t)$ sind Temperaturfunktionen. Als Mittel der zwei Berechnungen fand ich:

$$IV) \begin{cases} t = -25^\circ & -10 & 0 & 10 & 20 & 28 & 30 & 31,12 \\ \zeta = 1,52 & 1,51 & 1,87 & 2,13 & 3,11 & 5,86 & 13,66 & 193 \mu\mu \end{cases}$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. phys. Chemie 90. S. 118. 1915; vgl. Ann. d. Phys. 54. S. 279. 1918.

2) Energiedensität = Energie der Volumeinheit. Ist für eine Phase ε die Energie pro Einheit der Maße und v das spez. Volumen, so ist also:

$$E = \frac{\varepsilon}{v}.$$

In *dieser* Arbeit habe ich nun für die Energie ε die Formel benutzt, wie sie aus der Zustandsgleichung von Clausius¹⁾ folgt nämlich:

$$\varepsilon = \psi(t) - \frac{A}{v + \beta},$$

wo β eine Konstante und A eine unbekannte Temperaturfunktion darstellt. Ebenso ist $\psi(t)$ eine unbekannte Temperaturfunktion.

Mit $\beta = 0,357$ nach Sarrau finde ich für CO_2 in § 1:

$$(V) \begin{cases} t = -25^\circ & -10 & 0 & 10 & 20 & 25 & 28 & 30 & 31,12 \\ \zeta = 1,27 & 1,30 & 1,49 & 1,91 & 2,79 & 3,21 & 5,33 & 12,5 & 200,6 \mu\mu. \end{cases}$$

Diese Zahlen schließen sich deshalb sehr gut den Werten nach (IV) an. In dieser Arbeit habe ich darum diese Zahlen als erste angenäherte Werte für die Dicke der Kapillarschicht von CO_2 betrachtet. Durch ein Annäherungsverfahren wurde nun weiter mit Hilfe der *vollständigen* Relation (I) für ζ berechnet:

$$(VI) \begin{cases} t = -10^\circ & 0 & 10 & 20 \\ \zeta = 1,6 & 1,78 & 2,91 & 3,51 \mu\mu. \end{cases}$$

Auch durch Integration von (I), sowohl zwischen 0° und 30° als zwischen -30 und $+30$ wird ζ berechnet.

Die Mittelwerte von ζ , die nach dieser verschiedenen Weise hier für Kohlensäure gefunden sind:

$$(VII) \begin{cases} t = -30^\circ & -10 & 0 & 10 & 20 \\ \zeta = 1,46 & 1,7 & 2 & 2,6 & 3,6 \end{cases}$$

Wie es sein muß, sind die Werte nach (V) kleiner wie die nach (VII).

In § 2 wurde *auf ganz andere Weise* die Dicke ζ der Kapillarschicht bestimmt. Stellen wir nämlich wieder die Kapillarenergie²⁾ (numerisch = Oberflächenspannung) durch H dar und sind p_N und p_T die Drucke in einer Richtung senkrecht, bzw. parallel der Oberfläche der Kapillarschicht, so ist:

$$(VIII) \quad H = (p_N - p_T)\zeta \quad \text{oder} \quad \zeta = \frac{H}{p_N - p_T}.$$

1) In ihrer verallgemeinerten Form: $p = T f(v) - \frac{q(t)}{(v + \beta)^2}$.

2) Exakter: Die *Änderung der Freien Energie* bei der Bildung der Kapillarschicht.

Wenn S_N und S_T die Kohäsionen in den besagten Richtungen darstellen, so ist also, da der kinetische Druck unabhängig von der Richtung ist:

$$p_N - p_T = S_T - S_N.$$

Wenn wir deshalb der Kürze halber die Mittelwerte von S_T ohne Strich schreiben, so ist nach (VIII):

$$(IX) \quad \zeta = \frac{H}{S_T - S_N}.$$

Ist \mathfrak{N} die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht, so finden wir mit Hilfe von (IX):

$$H = \zeta(S_T - S_N) = \frac{1}{2} a \zeta \left\{ \frac{e_1 - e_2}{\mathfrak{N}} \right\}^2,$$

wobei wir vorläufig angenommen haben, daß die Kohäsionen in der Flüssigkeit bzw. in den Dampf durch die Laplaceschen Formeln $a\rho_1^2$ und $a\rho_2^2$ gegeben werden.

Setzt man weiter:

$$\frac{\sqrt[3]{\frac{e_1 + e_2}{2}}}{\frac{\sqrt[3]{e_1} + \sqrt[3]{e_2}}{2}} = q' \quad \text{und} \quad \frac{q' + 1}{2} = q,$$

so findet man für die Zahl \mathfrak{N} der Molekelschichten in der Kapillarschicht:

$$(X) \quad \mathfrak{N} = \frac{a(e_1 - e_2)^2}{g(\sqrt[3]{e_1} + \sqrt[3]{e_2})^2 H} \sqrt[3]{\frac{M}{N}},$$

wo N die Zahl der Molekeln in einem Grammolekel (Avogadro'sche Konstante) und M das Molekulargewicht darstellt.

Wollen wir aber unsere Ergebnisse für Kohlensäure in § 2 vergleichen mit denen in § 1, so müssen wir den Ausdruck $a\rho^2$ oder a/v^3 ersetzen durch den Ausdruck $\frac{a}{(v + \beta)^2}$ von Clausius und Sarrau. Mit Hilfe der Werte von β und a nach Sarrau finde ich für CO_2 mit Hilfe der auf diese Weise korrigierten Formel (X):

$$(XI) \quad \begin{cases} t = -25^\circ & -10 & 0 & 10 & 20 & 28 \\ \mathfrak{N} = & 3 & 3,6 & 4,2 & 5,1 & 7 & 11,4 \\ n = & 2,7 & 3,4 & 4 & 4,9 & 6,9 & 11,3 \\ \zeta = & 1,6 & 2 & 2,3 & 2,8 & 3,2 & 6,1 \mu\mu. \end{cases}$$

Wie wir sehen, sind die Werte nach (XI) sehr gut im Einklang mit den Werten (VII) in § 1, nach einer ganz anderen Methode gefunden.

Außerhalb Kohlensäure gibt es nur zwei Körper, wofür die Daten, nötig für meine Berechnungen, gegeben sind. Wir müssen uns auf Benzol und Äther beschränken. Aus Mangel an einer besseren Zustandsgleichung haben wir weiter für diesen Körper die van der Waalssche Zustandsgleichung benutzt. Auf diese Weise fand ich nach meiner Theorie für die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht von

Benzol ¹⁾								
$t = 5,4^\circ$	50	80	100	150	200	250	275	280
$\mathfrak{N} = 2,4$	3	3,2	3,4	3,5	4	6,4	10,8	16

Auf ähnliche Weise habe ich für Äther berechnet:

Äther ²⁾							
$t = 0^\circ$	20	50	80	120	170	190	193
$\mathfrak{N} = 2,4$	3,3	3,3	4,2	5	7,8	16,4	21,5

1) Schmelzpunkt: $5,4^\circ$. Kritische Temperatur: $288,5^\circ$.

2) Schmelzpunkt: $-117,5^\circ$. Kritische Temperatur: $194,5^\circ$.

(Eingegangen 3. September 1919).

4. *Bewegung und Ladung kleiner Teilchen im ionisierten elektrischen Feld;* *von F. v. Hauer.*

Gelegentlich von Versuchen¹⁾ über den Einfluß von α -Strahlung auf die Bewegung ultramikroskopischer, in einem luftgefüllten Kondensator schwebender Teilchen (Zigarettenrauch, Öltröpfchen usw.) wurde beobachtet, daß diese Teilchen völlig andere Bewegungserscheinungen zeigen, wenn der Kondensatorraum mit α -Strahlung erfüllt ist, als ohne diese.

Normalerweise (d. h. ohne α -Strahlung) zeigen solche Teilchen, wie bei den bekannten Versuchen von Ehrenhaft, Millikan u. a., ohne elektrisches Feld neben starker Brownscher Bewegung eine mehr oder weniger ausgeprägte Fallbewegung. Bei Einschalten eines elektrischen Feldes wird der Bewegungszustand eines Teiles der Teilchen nicht geändert (ungeladene), während ein anderer Teil, je nach dem Sinne der elektrischen Ladung der Teilchen, einen Geschwindigkeitszuwachs in der Richtung des elektrischen Feldes oder gegen diese erfährt. Man sieht dabei deutlich, wie die offenbar teils positiv, teils negativ geladenen Teilchen mit konstanter Geschwindigkeit aneinander vorbeischwebend der negativen bzw. positiven Kondensatorplatte zueilen.

Ist der Raum zwischen den Kondensatorplatten jedoch stark ionisiert, so ändert sich das Bild völlig. Beim Einschalten des elektrischen Feldes wandern die Teilchen nicht aneinander vorbei, sondern es bildet sich ungefähr in der Mitte des Kondensators eine Grenzfläche aus und alles, was ober dieser Grenzfläche ist, wandert gegen die obere Kondensatorplatte,

1) Die ursprüngliche Absicht war, den Stoß und die Umladung durch das α -Teilchen zu beobachten und so zu Ehrenhafts „elektrischer Wage“ mit Hilfe der bekannten Ladung des α -Teilchens gleichsam „elektrische Gewichte“ zu schaffen.

alles, was unterhalb ist, gegen die untere Platte. Die Geschwindigkeit eines einzelnen Teilchens bleibt längs seines Weges nicht konstant, sondern wird mit abnehmender Entfernung von der Platte, auf welche das Teilchen zueilt, stets größer. Da die gleiche Erscheinung, wie ich annehme, auch bei dem von Przibram¹⁾ angegebenen Versuch zur Demonstration der Reichweite der α -Strahlen auftritt und möglicherweise auch den Wanderungssinn kolloider Teilchen bei der Elektrolyse beeinflusst, sei es mir gestattet, hierauf etwas näher einzugehen.

Als Ursache für das erwähnte Verhalten müssen wir die durch das Anlegen des elektrischen Feldes gestörte Ionenverteilung ansehen, die einerseits durch Ausbildung einer entgegengesetzt geladenen Ionenschicht an jeder Elektrode die Feldstärke ändert, andererseits die in dieser Schicht befindlichen ultramikroskopischen Teilchen durch Ionenadsorption aufladet.

Um Ionenverteilung und Verlauf der Feldstärke im Kondensator zu berechnen, schreiben wir²⁾:

$$n_1 - n_2 = \frac{1}{4\pi e} \frac{dX}{dx},$$

$$n_1 e c_1 X + n_2 e c_2 X = i,$$

$$q - \alpha n_1 n_2 = c_1 \frac{d}{dx} (n_1 X),$$

$$q - \alpha n_1 n_2 = -c_2 \frac{d}{dx} (n_2 X).$$

Dabei bedeuten n_1 und n_2 die Ionendichten (Anzahl in einem bestimmten Volumen, dividiert durch dieses Volumen) der positiven bzw. negativen Ionen, e die Ladung des Elementarquantums ($= -4,7 \cdot 10^{-10}$ elst. E.), X die elektrische Kraft in der x -Richtung, d. h. senkrecht zu den Kondensatorplatten; c_1 und c_2 die Beweglichkeiten der positiven bzw. negativen Ionen, i die Stromdichte im Kondensator, q die Zahl der im cm^3 pro Sekunde erzeugten Ionen jedes Vorzeichens und α den Wiedervereinigungskoeffizienten.

1) Karl Przibram, Wien. Ber. 121. II A. S. 221. 1912 und Elster-Geitel-Festschrift.

2) Vgl. J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen, S. 65.

Setzen wir näherungsweise $c_1 = c_2 = c$ und $a = 0$ (Sättigungsstrom), so ergeben die obigen Gleichungen

$$n_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{i}{ec} \frac{1}{X} + \frac{1}{4\pi e} \frac{dX}{dx} \right)$$

und

$$q = c \frac{d}{dx} \left(\frac{i}{ec} + \frac{1}{4\pi e} X \frac{dX}{dx} \right) = \frac{c}{4\pi e} \frac{d}{dx} \left(X \frac{dX}{dx} \right);$$

daraus erhalten wir durch Integration

$$X \frac{dX}{dx} = X_0 \left(\frac{dX}{dx} \right)_0 + \frac{4\pi e q}{c} x$$

(Index 0 für die entsprechenden Werte an der in $x = 0$ befindlichen Kondensatorplatte) und durch nochmalige Integration

$$X^2 = \frac{4\pi e q}{c} x^2 + 2 X_0 \left(\frac{dX}{dx} \right)_0 x + X_0^2$$

oder da

$$X_0^2 = X_d^2$$

(Index d für die entsprechenden Werte an der zweiten in $x = d$ befindlichen Platte) ergibt sich

$$2 X_0 \left(\frac{dX}{dx} \right)_0 = - \frac{4\pi e q}{c} d$$

und daher schließlich

$$(A) \quad X^2 = \frac{4\pi e q}{c} (x^2 - x d) + X_0^2.$$

Setzen wir den hieraus abzuleitenden Ausdruck für $X \frac{dX}{dx}$ in die Gleichung für n_1 ein, so erhalten wir

$$(B) \quad n_1 = \frac{1}{2X} \left[\frac{i}{ec} + \frac{q}{2} (2x - d) \right]$$

und aus den Ausgangsgleichungen

$$(C) \quad n_1 - n_2 = \frac{q}{c} \frac{1}{X} (2x - d).$$

Die Gleichungen (A) bis (C) geben uns den Verlauf der elektrischen Feldstärke, der Ionendichte und des aus der ungleichen Ionenverteilung resultierenden Ladungsüberschusses als Funktion der Entfernung von der einen Platte. Die elektrische Feldstärke hat ihren maximalen Wert X_0 an den Kondensatorplatten ($x = 0$ und $x = d$) und nimmt gegen die Mitte zu ab bis zum kleinsten Wert (X_{\min}) in $x = d/2$, wo

$$X^2 = X_{\min}^2 = X_0^2 - \frac{\pi e q}{c} d^2.$$

Die positiven Ionen sind vor der negativen Kondensatorplatte und die negativen Ionen vor der anderen Platte stark verdichtet, so daß sich vor jeder Kondensatorplatte eine Ionenatmosphäre mit einer Raumladung von entgegengesetztem Vorzeichen befindet. Die Dichte dieser Raumladung ist durch Gleichung (C) gegeben.

Denken wir uns nun in diesen Kondensatorraum ein kleines Teilchen (etwa Zigarettenrauch) eingeführt, so kann dieses aus verschiedenen Ursachen einen Bewegungsantrieb erfahren. Die Influenz kann, da das elektrische Feld jetzt nicht homogen ist, eine Bewegung zur nächststehenden Kondensatorplatte veranlassen oder es kann das Teilchen infolge einer wahren elektrischen Ladung gezwungen sein, dem Felde zu folgen. Diese wahren elektrischen Ladungen müssen (abgesehen von den schon bei der Erzeugung der Teilchen entstandenen Ladungen, die ja zu andern schon eingangs beschriebenen Bewegungen führen) der das Teilchen umgebenden Ionenatmosphäre entstammen. Es werden aus diesen Ionen beiderlei Vorzeichens gegen das Teilchen durch das elektrische Feld des Kondensators geführt, und zwar, wenn das Teilchen näher der positiven Platte ist, mehr negative Ionen als positive, da der Raum zwischen dem Teilchen und der negativen Platte, aus dem alle negativen Ionen zum Teilchen wandern, größer ist, als der zwischen der positiven Platte und dem Teilchen, aus dem alle positiven Ionen gegen das Teilchen geführt werden. Es resultiert somit aus diesem Ionenstrom eine elektrische Aufladung des Teilchens, die das entgegengesetzte Vorzeichen hat, wie die nächststehende Kondensatorplatte und somit eine Anziehung gegen diese. Endlich können die molekularen Stöße der Wärmebewegung oder, wenn man so sagen will, der Gasdruck Ionen gegen das Teilchen treiben, wobei dann das Teilchen natürlich eine Ladung des gleichen Vorzeichens wie die umgebende Ionenatmosphäre erhalten muß, woraus ebenfalls eine Anziehung gegen die nächststehende Platte resultiert.

Um nun diese verschiedenen Ursachen quantitativ zu überblicken, betrachten wir einen speziellen Fall, der ungefähr den von mir realisierten Versuchsbedingungen entspricht. Wir setzen nämlich

$$c = 1,4 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}, \quad q = 6,10^7, \quad d = 0,1 \text{ cm}$$

und die an den Kondensator angelegte Potentialdifferenz gleich 100 Volt ($= \frac{1}{3}$ der absoluten Einheit). Es wäre demnach die elektrische Feldstärke im nichtionisierten Kondensator

$$\bar{X} = \frac{10}{3} \text{ abs. E.}$$

und es wird

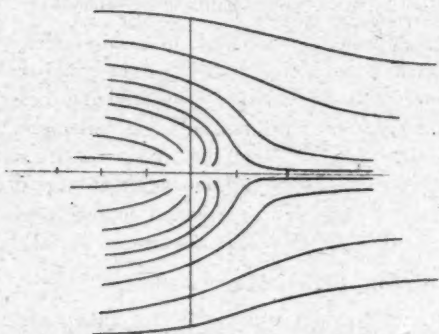
$$X_0^2 - X_{\min}^2 = \frac{\pi e q}{c} d^2 = 2,10^{-6}.$$

(Alles in abs. st. Einh. ausgedrückt.)

Die Differenz zwischen maximalem und minimalem Wert der Feldstärke ist also so klein, daß das Feld praktisch doch als homogen angesehen werden kann. Die Wirkung dieser geringen Inhomogenität auf die Influenzladungen kleinerer Teilchen (Radius $r = 10^{-4}$ bis 10^{-5} cm) ist zu vernachlässigen; denn man sieht leicht, daß diese Influenzladungen von der Größenordnung $r^2 X$ sind und, da ihr Abstand ungefähr gleich r und sehr klein, ist die auf das Teilchen wegen der Influenz ausgeübte Kraft von der Größenordnung $r^3 X \frac{dX}{dx}$, was nach Gleichung (A) zu Kräften von 10^{-17} Dyn führt, die gegen die Schwerkraft schon zu vernachlässigen sind, die beobachteten Kräfte aber sind wesentlich größer als die auf die Teilchen wirkende Schwerkraft.

Wir haben es demnach mit einer wahren Ladung des Teilchens zu tun, wie dies auch durch einen weiter unten angegebenen Versuch mit einem größeren Probekörper bestätigt wird. Wir haben nun zu untersuchen, inwieweit diese Ladung durch den oben erwähnten Ionenstrom hervorgerufen sein kann. Auf das ungeladene Teilchen (mit dem Radius r) in der Entfernung x müssen durch das Feld alle Ionen eines Vorzeichens, die in dem Zylinder mit der Grundfläche $r^2 \pi$ und der Höhe x erzeugt werden, getrieben werden, also in der Sekunde $r^2 \pi x q$ Ionen. Vom entgegengesetzten Vorzeichen werden in der Sekunde $r^2 \pi (d - x) q$ Ionen gegen des Teilchen getrieben, also erhält es pro Sekunde eine Ladung von $r^2 \pi (d - 2x) q$ Ionen, d. h. mit unseren Zahlenwerten höchstens 0,2 Ionen pro Sekunde. Dies reicht nicht hin, um die beobachteten Bewegungserscheinungen zu erklären, denn innerhalb einiger Sekunden wird ein Teilchen dabei unter wachsender Geschwindigkeit an die

Platte bewegt; es muß also in dieser Zeit eine ganze Anzahl von Ionenladungen übernommen haben, was durch diesen Ionenstrom um so weniger bewirkt werden kann, als eine auf dem Teilchen vorhandene geringe Ladung bereits das Feld in der nächsten Umgebung so deformiert, daß weitere Aufladung durch Ausweichen des Ionenstromes verhindert wird (vgl. Fig. 1, wobei jedoch der Dichte der Kraftlinien keine Bedeutung zukommt.)



Störung des elektrischen Feldes um eine Ladung von $70 e$
(1 Sek. = 10^{-4} cm).

Fig. 1.

Als weiterer Grund zur Ausbildung einer elektrischen Ladung wurde der Zusammenstoß mit Ionen infolge der Wärmebewegung derselben genannt. Gleichung (C) ergibt unmittelbar an der Platte einen Überschuß von $5,10^3$ Ionen (pro cm^2) eines Vorzeichens nach Einsetzen der angegebenen Zahlenwerte. Behandeln wir nun die Ionen wie gewöhnliche Gasmolekel, so wird durch den Stoß dieser Ionen gegen das Teilchen, wenn N die Zahl der Gasmolekel im cm^3 , ν die Zahl der Stöße gegen ein cm^2 der Wand bedeutet, in der Sekunde die Ladung von $4 r^2 \pi \nu \frac{n_1}{N}$ Ionen dem Teilchen mitgeteilt, das ist mit $\nu = 1,6 \cdot 10^{23}$, $N = 2,10^{19}$ die Ladung von einem Ion pro Sekunde. Dabei ist noch zu bedenken, daß eine bereits vorhandene Ladung des Teilchens abstoßend wirkt, während andererseits die durch das Ion selbst auf dem Teilchen hervorgerufene Influenz es gegen das Teilchen treibt. Der erste

Umstand kann aber die Aufladung nur wenig behindern, da die gesamte Arbeit, die nötig ist, um ein Ion (Ladung e) auf ein Teilchen mit der Ladung von etwa $10e$ zu bringen, nur $\frac{10e^2}{r}$ Erg beträgt, also mit $r = 10^{-4}$ cm gleich $2,10^{-14}$ ist, während die mittlere lebendige Kraft eines Gasmolekels bei Zimmertemperatur etwa dreimal so groß ist. Dieser letztgenannte Grund kann demnach im Verein mit dem vorher genannten die Ladung mehrerer Ionen auf ein kleines Teilchen bringen, und damit eine Bewegung desselben zur nächststehenden Kondensatorplatte verursachen.

Die experimentelle Beobachtung der erwähnten Erscheinung wurde in folgender Weise durchgeführt. Auf einen Objektträger wurden zwei etwa 1 mm dicke und 3 mm breite Messing-

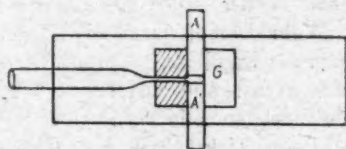


Fig. 2.

streifen ($A A'$) im Abstand von 1 mm aufgeklebt, rechts davon ein ebenso dickes Glasplättchen (G) und links eine Schicht Pizein, in der ein feines Kapillarröhrchen einen Luftzugang in den so gebildeten Hohlraum gestattete. Der Hohlraum wurde noch durch ein darüber gelegtes eingefettetes Deckgläschen geschlossen. Diese Kammer wurde nun vor das horizontal stehende Mikroskop gebracht und von rechts durch das Glasplättchen (G) mit dem konzentrierten Lichtkegel einer Bogenlampe beleuchtet. Bläst man durch die Kapillare Tabakrauch usw. ein, so beobachtet man in diesem Dunkelfeld die Brownsche Bewegung der Teilchen und schaltet man an $A A'$ eine Potentialdifferenz, so sieht man die Trennung der Teilchen in positiv und negativ geladene, wie sie von Ehrenhaft und anderen beschrieben wurde. Nun wurden die durch die Messingplättchen gebildeten Teile der Kammerwände mit zwei Platinblechen (1×3 mm) überdeckt, auf denen ca. $14,10^{-10}$ g Po niedergeschlagen war. Um ungefähr die Stärke der durch die Po-Strahlung hervorgerufenen Ionisierung angeben zu können,

wurde angenommen, daß in dem Volumen der Kammer (v) der Bruchteil $\frac{q}{V} J$ Ionen erzeugt werde, wobei J die gesamte von dieser Po-Menge pro Sekunde erzeugte Ionenmenge und V das Volumen einer Kugel bedeutet, deren Radius gleich ist der Reichweite der Po-Strahlung. (Der Fehler, der in dem Umstande liegt, daß die Dichte der α -Strahlung mit dem Quadrate der Entfernung abnimmt, wird teilweise dadurch korrigiert, daß die Zahl der erzeugten Ionen längs des Strahles mit der Entfernung zunimmt.) So wurde die oben verwendete Zahl q berechnet. Durch das (nach unten weitere) Kapillarröhrchen konnte leicht Tabaksqualm eingeblasen werden. Da man es dabei aber mit einer schlecht definierten Substanz zu tun hat, nahm ich auch Na-, Hg- und Öldampf; von diesen wurde ein Tröpfchen in einem in der Mitte erweiterten Glasröhrchen kräftig erwärmt und ihr Dampf durch die ausgezogene Spitze des Glasröhrchens in die Kapillare geblasen. Ohne α -Strahlung waren die Öltröpfchen fast alle ungeladen, bei Anwesenheit der Strahlung aber zeigten alle genannten Substanzen das gleiche Verhalten: Beim Einschalten des elektrischen Feldes wurden alle Teilchen mit wachsender Geschwindigkeit gegen die nächstehende Kondensatorplatte befördert (gegen A und A').

Um auch noch den experimentellen Beweis zu führen, daß in einem ionisierten elektrischen Feld suspendierte Teilchen eine wahre elektrische Ladung erhalten, bediente ich mich folgender Anordnung: In einem Glasröhrchen von 20 cm Länge war an einem Kokonfaden ein Klümpchen Klebwachs aufgehängt; zu beiden Seiten desselben waren innerhalb des Röhrchens zwei Blechstreifen, die mit den Polen einer Akkumulatornbatterie (130 Volt) verbunden werden konnten. Unterhalb des Glasröhrchens wurde ein Ra-Präparat gelegt (dasselbe war mit einem Deckgläschen zugedeckt, so daß hier keine α -Strahlen, sondern nur β - und γ -Strahlen wirkten); auf der Vorderseite des Röhrchens war ein Fensterchen (ein Deckgläschen) angebracht, durch welches mit einem schwach vergrößerndem Mikroskop die Ablenkungen des Kokonfadens, d. h. des Wachs-klümpchens beobachtet werden konnten. Durch Ein- und Ausschalten des elektrischen Feldes bzw. der Strahlung war es leicht möglich, sich zu überzeugen, daß dieses grobe Teilchen

sich qualitativ gleich verhält, wie die kleinen und daß die Ursache hiervon eine wahre Ladung ist, die auch nach Entfernung des Ra auf dem Teilchen bleibt, aber rasch verschwindet, wenn die Ra-Strahlung ohne Gegenwart des elektrischen Feldes ionisiert. Die Aufladung des Teilchens ging hier ganz allmählich vor sich, die positive langsamer als die negative. In dieser Weise sollen die Versuche noch weiter fortgesetzt werden.

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, daß die beschriebene Erscheinung eine Fehlerquelle bei Potentialmessungen in ionisierten Gasräumen mit Hilfe von Sonden darstellt. Die Voraussetzung bei diesen Messungen ist, daß die eingeführte Sonde, abgesehen von der durch ihre Ausdehnung hervorgerufenen Störung, das Potential der Stelle, an der sie sich befindet, annimmt, so wie es vor Einführung der Sonde war. Eine *isolierte* Sonde müßte dies natürlich ohne Ladungsaufnahme tun, die Elektrizitätsaufnahme ist nur nötig, wenn mit der Sonde noch andere Körper (Elektrometerblättchen, Zuleitung) verbunden sind und daher ebenfalls auf das Potential der Sonde gebracht werden müssen. Nimmt aber, wie aus obigem hervorgeht, auch eine isolierte Sonde Ladung auf, so hat sie nicht das Potential, das an der betreffenden Stelle vor ihrer Einführung herrschte, und ein mit ihr verbundener Elektrometer ebensowenig.

Zusammenfassung.

In einem ionisierten elektrischen Feld suspendierte Teilchen nehmen aus der sie umgebenden Ionenatmosphäre eine elektrische Ladung auf, deren Vorzeichen durch die Lage des Teilchens im Feld bestimmt ist. Die Ursache hiervon dürfte in der Hauptsache in der Ausbildung von einseitig geladenen Ionenschichten durch die Wirkung des Feldes und der Adsorption bzw. Entladung dieser Ionen an dem suspendierten Teilchen bestehen. Um neben der Wärmebewegung und der elektrostatischen Anziehung der Ionen gegen das durch die Ladung des Ions influenzierte Teilchen noch andere besondere Adsorptionskräfte anzunehmen, liegt hierbei keine Notwendigkeit vor.

Die gleiche Erscheinung liegt dem Przibramschen Kondensator zur Demonstration der Reichweite der α -Strahlen zugrunde. Sie muß ferner die Ladung suspendierter Teilchen in Flüssigkeiten beeinflussen und ist wohl die Ursache, daß manche Kolloide bei der Elektrolyse nach beiden Elektroden wandern; sie muß bei der Ladung sehr großer Ionen in Luft mitspielen und Potentialmessungen in ionisierten Feldern stören.

Freiburg im Uechtland, September 1919.

(Eingegangen 9. September 1919.)

